

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA FOTÓLISE CATALÍTICA DA
ÁGUA EMPREGANDO METAL-TIO₂/ZEÓLITA COM IRRADIAÇÃO
ULTRAVIOLETA**

HEVELINE ENZWEILER

Maringá – PR – Brasil

Fevereiro, 2018

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA FOTÓLISE CATALÍTICA DA
ÁGUA EMPREGANDO METAL-TIO₂/ZEÓLITA COM IRRADIAÇÃO
ULTRAVIOLETA**

Heveline Enzweiler

MSc. Engenharia de Processos, UFSM, 2014.

Eng^a. Química, UFSM, 2011.

Orientadora: Prof.^a Dra. Nádia Regina Camargo Fernandes

Coorientadora: Prof.^a Dra. Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutora em Engenharia Química, área de Desenvolvimento de Processos.

Maringá - PR,
Fevereiro de 2018

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR, Brasil)

E61p Enzweiler, Heveline
Produção de hidrogênio a partir da fotólise catalítica da água empregando metal-TiO₂/zeólita com irradiação ultravioleta / Heveline Enzweiler. -- Maringá, PR, 2018.
139 f.: il. color.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Nádia Regina Camargo Fernandes.
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2018.

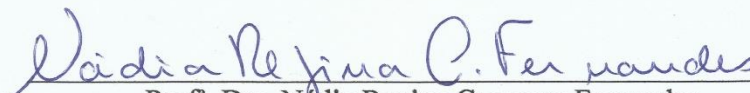
1. Catalisador. 2. Zeolitas. 3. Hidrogênio - Produção. I. Fernandes, Nádia Regina Camargo, orient. II. Olsen Scaliante, Mara Heloisa Neves, orient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDD 23.ed. 660.2995

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Tese de Doutorado apresentada por Heveline Enzweiler perante a Comissão Julgadora do Curso de Doutorado em Engenharia Química em 26 de fevereiro de 2018.

COMISSÃO JULGADORA



Prof.^a. Dra. Nádia Regina Camargo Fernandes
Orientadora



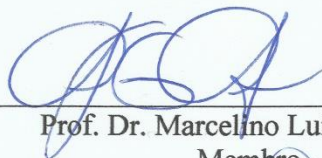
Prof.^a. Dra. Mara Heloísa Neves Olsen Scaliante
Co-orientadora



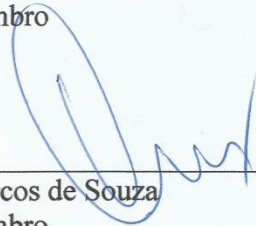
Prof. Dr. Marcio Schwaab
Membro



Prof.^a. Dra. Veronice Slusarski Santana
Membro



Prof. Dr. Marcelino Luiz Gimenes
Membro



Prof. Dr. Marcos de Souza
Membro

AGRADECIMENTOS

Ao Luiz agradeço por estar ao meu lado em mais esta etapa da minha vida e por todo o apoio que sempre me ofereceu.

Aos meus pais e irmão agradeço profundamente pelo carinho e suporte.

Agradeço à professora Nádia por estar sempre disponível para ajudar nas inúmeras vezes em que algo deu errado (e nas outras vezes também).

À professora Mara pelas contribuições ao trabalho.

À amiga Patricia agradeço pela parceria que transformou as dificuldades em degraus e tornou este trabalho possível.

Aos colegas de laboratório gostaria de agradecer por me receberem com tanto carinho e pela ajuda que sempre recebi de todos. Vou sentir muita falta de todos.

Ao Valmir agradeço por toda a paciência e pela ajuda fundamental na realização das etapas experimentais.

Agradeço aos professores Elisa e Marcio por, mesmo distantes, me fazerem acreditar que sempre posso contar com eles.

Ao DEQ e à COMCAP-UEM pela infraestrutura para o desenvolvimento do trabalho.

Ao Departamento de Física da UEM pelas análises de espectroscopia fotoacústica e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, em especial à Giselly.

Aos professores Helton José Alves e Veronice Slusarski Santana pelas análises de microscopia eletrônica de varredura e de espectroscopia de fluorescência de raios X por reflexão total, respectivamente.

À CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Agradeço a todos que de uma ou de outra forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

“Eventualmente é mais interessante observar os primeiros tropeços de uma criança do que ver os passos firmes de um adulto”

Alexander Graham Bell, 1881

Produção de hidrogênio a partir da fotólise catalítica da água empregando metal-TiO₂/zeólita com irradiação ultravioleta

Autora: Heveline Enzweiler

Orientadora: Prof.^a Dra. Nádia Regina Camargo Fernandes

Coorientadora: Prof.^a Dra. Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante

Tese de Doutorado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, Bloco E-46, Sala 09; CEP 87020-900 – Maringá-PR-Brasil, defendida em 26 de fevereiro de 2018.

RESUMO

O processo de fotólise catalítica da água é considerado uma importante estratégia para a obtenção de hidrogênio a partir de fontes renováveis. A compreensão dos fatores envolvidos no processo é uma das formas mais promissoras para o desenvolvimento de sistemas mais ativos. Assim, este trabalho visa contribuir para o aperfeiçoamento da produção de hidrogênio a partir da fotólise catalítica da água através do estudo sistemático do efeito de algumas variáveis na eficiência do processo. A partir da formulação básica metal-TiO₂/zeólita foram avaliados fatores como a seleção dos constituintes do catalisador, as condições de síntese deste e os efeitos das variáveis operacionais na produção fotocatalítica de hidrogênio. As reações foram realizadas em reator cilíndrico de aço inox equipado com tubo de quartzo mergulhado no meio reacional, utilizando etanol como reagente de sacrifício e lâmpada de luz ultravioleta de baixa potência como fonte de radiação. Na primeira etapa do trabalho foram considerados os efeitos do suporte zeolítico, da razão Si/Al da zeólita, do método de incorporação do dióxido de titânio e do cocatalisador metálico inicialmente na atividade fotocatalítica de degradação/descoloração de corante sintético. Dentre as zeólitas avaliadas, ZSM-5 (razões Si/Al iguais a 15, 30 e 45), Y, X e A, a pentasil com razão Si/Al nominal igual a 30 proporcionou a maior atividade fotocatalítica como suporte do TiO₂. Para a incorporação da fase ativa, por sua vez, foi determinado que a metodologia em refluxo com precursor isopropóxido de titânio possibilitava os melhores resultados. Na seleção do cocatalisador, nove metais foram avaliados, sendo que o paládio apresentou atividade muito superior aos demais para a produção de hidrogênio. A atividade conferida ao catalisador pela incorporação de paládio foi atribuída principalmente à capacidade deste metal de capturar elétrons e a reconhecida afinidade do mesmo com o hidrogênio. Em seguida foram utilizadas técnicas de planejamento de experimentos para a análise dos efeitos da composição de síntese do catalisador em suas propriedades físico-químicas e na produção de hidrogênio, obtendo-se modelos empíricos em função dos teores nominais de paládio e de dióxido de titânio. Verificou-se que tanto o diâmetro do cristalito de anatase quanto a área específica são afetadas apenas pelo percentual de TiO₂, enquanto que a energia de *band gap* é influenciada pelos teores de cocatalisador metálico e de fase ativa. A produção de hidrogênio, por sua vez, revelou-se fortemente dependente do percentual de paládio do catalisador. Por fim, os efeitos das variáveis operacionais foram avaliados simultaneamente utilizando planejamento de experimentos fatorial rotacional para obtenção de um modelo empírico, e, conseqüentemente, perfis de comportamento, da velocidade de produção de hidrogênio em função da concentração de catalisador, do teor de etanol e do pH inicial do meio. Foi alcançada produção de hidrogênio de 712 μmol.h⁻¹ (791 μmol.g_{cat}⁻¹.h⁻¹), empregando catalisador (1,5%)Pd-(28%)TiO₂/ZSM-5 na concentração de 1,5 g.L⁻¹, com 16% de etanol e pH 4, a 20°C.

Hydrogen production from photocatalytic water splitting using metal-TiO₂/zeolite with ultraviolet irradiation

Author: Heveline Enzweiler

Supervisor: Nádia Regina Camargo Fernandes

Supervisor: Mara Heloísa Neves Olsen Scaliante

Doctoral Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Colombo Av., 5790, E-46-09; ZIP 87020-900 – Maringá-PR-Brazil, presented on February 26, 2018.

ABSTRACT

Photocatalytic water splitting is considered an important strategy for hydrogen obtainment from renewable sources. Understanding factors involved in the process is one of the most promising ways for development of more active systems. So, this work aimed to contribute to improvement of hydrogen production from photocatalytic water splitting through a systematic study of some variables effects on process efficiency. From metal-TiO₂/zeolite basic formulation, factors like selection of catalyst constituents, catalyst synthesis conditions and effects of operational variables on photocatalytic hydrogen production were evaluated. Reactions were performed in a cylindrical stainless steel vessel equipped with a quartz tube immersed in the reaction medium, using ethanol as sacrificial reagent and low power ultraviolet light lamp as radiation source. In the first step of work the effects of zeolitic support, zeolite Si/Al ratio, titanium dioxide incorporation method, and metallic co-catalyst on the photocatalytic activity for degradation/dicoloration of synthetic dye were taken into account. Among evaluated zeolites - ZSM-5 (Si/Al ratios equal to 15, 30, and 45), Y, X, and A - pentasil with Si/Al nominal ratio of 30 provided greatest photocatalytic activity as TiO₂ support. For the active phase incorporation, the reflux methodology with titanium isopropoxide as precursor was found to give the best results. Nine metals were evaluated in co-catalyst selection and palladium showed much higher activity than the others for hydrogen production. The increase on catalyst activity provided by palladium incorporation was specially assigned to the capacity of this metal for capturing electrons and its known affinity with hydrogen. Next, experimental design techniques were used for the analysis of synthesis composition effects on catalyst physicochemical properties and hydrogen production. Empirical models were obtained as functions of palladium and titanium dioxide nominal contents. It has been verified that both anatase crystallite diameter and catalyst surface area are affected only by TiO₂ content, while band gap energy is influenced by metallic co-catalyst and active phase contents. Hydrogen production showed strong dependence on catalyst palladium content. Lastly effects of operational variables were evaluated simultaneously using factorial rotational experimental design for obtainment of an empirical model and, consequently behavior profiles, of hydrogen production rate as function of catalyst concentration, ethanol content and initial solution pH. A hydrogen production of 712 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ (791 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) was obtained using (1.5%)Pd-(28%)TiO₂/ZSM-5 catalyst at a concentration of 1.5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ concentration, with 16 v% of ethanol and pH 4, at 20 °C.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Fotólise catalítica da água.....	3
2.1.1 Reatores fotocatalíticos.....	8
2.2 Catalisadores para a decomposição fotocatalítica da água.....	10
2.2.1 Síntese e propriedades do catalisador para produção de hidrogênio.....	12
2.2.2 Catalisadores empregados.....	15
2.2.3 Zeólitas e sílicas mesoporosas na formulação dos fotocatalisadores.....	23
2.3 Variáveis de processo.....	30
2.4 Objetivos.....	35
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
3.1 Síntese e caracterização dos fotocatalisadores.....	36
3.1.1 Suportes zeolíticos.....	36
3.1.2 Incorporação de Dióxido de Titânio.....	38
3.1.3 Cocatalisador metálico.....	39
3.1.4 Sensibilizador HPA.....	39
3.1.5 Caracterização dos catalisadores.....	40
3.2 Testes fotocatalíticos de degradação/descoloração de corante.....	43
3.3 Testes fotocatalíticos de produção de hidrogênio.....	45
3.4 Análise numérica.....	47
3.4.1 Planejamento de experimentos: Composição de síntese dos catalisadores.....	47
3.4.2 Planejamento de experimentos: Variáveis operacionais.....	49
4. RESULTADOS.....	50
4.1 Etapa 1: O suporte, a fase ativa e o cocatalisador.....	50
4.1.1 Efeito do suporte zeolítico.....	50
4.1.2 Efeito da razão Si/Al do suporte.....	63
4.1.3 Efeito do método de incorporação do TiO ₂	69
4.1.4 Efeito do cocatalisador metálico.....	74
4.1.5 Efeito do sensibilizador HPA.....	80
4.2 Etapa 2: Variáveis de síntese do catalisador metal-TiO ₂ /zeólita.....	82
4.2.1 Temperatura de calcinação.....	82
4.2.2 Composição de síntese dos catalisadores.....	87
4.3 Etapa 3: Variáveis operacionais.....	107
4.3.1 Concentração de catalisador, teor de etanol e pH inicial.....	107
4.3.2 Temperatura de reação.....	117

4.4 Considerações dos resultados	118
5. CONCLUSÃO.....	119
6. REFERÊNCIAS	121
Apêndice A.....	135
Apêndice B	137

Lista de Figuras

Figura 1 – Espectro de emissão solar. (Adaptado de ISMAIL e BAHNEMANN, 2014).....	4
Figura 2 – Esquema de um processo fotocatalítico (Adaptado de OHTANI, 2010).....	5
Figura 3 – Esquema do processo de fotólise catalítica da água.	6
Figura 4 – Mecanismos para a formação do hidrogênio molecular. (Adaptado de XU e XU, 2015).....	7
Figura 5 – Exemplo de reator fotocatalítico com lâmpada no interior (Adaptado de LIN <i>et al.</i> , 2011).....	8
Figura 6 – Exemplo de reator fotocatalítico com radiação do topo (Adaptado de HUANG, C. <i>et al.</i> , 2011).....	9
Figura 7 – Efeito do aumento de teor de cocatalisador na velocidade de reação fotocatalítica (Adaptado de MAEDA, 2011).....	12
Figura 8 – Posição das bandas e energia de <i>band gap</i> de semicondutores tradicionais em relação ao potencial de oxirredução da água. (Adaptado de JING <i>et al.</i> , 2010)	16
Figura 9 – Efeito da concentração de catalisador na produção de hidrogênio (Adaptado de SPELTINI <i>et al.</i> , 2014)	31
Figura 10 – Efeito da temperatura de reação na produção de hidrogênio (Fonte: HUAXU <i>et al.</i> , 2017).....	34
Figura 11 – Fluxograma das etapas de síntese dos fotocatalisadores.....	36
Figura 12 – Incorporação de paládio como cocatalisador.	39
Figura 13 – Gráfico de <i>Tauc</i> para obtenção da energia de <i>band gap</i>	42
Figura 14 - Espectro de emissão de fótons da fonte de radiação UV (luz negra) utilizada nos testes fotocatalíticos de degradação de corante.	44
Figura 15 – Experimento de degradação/descoloração de corante.....	44
Figura 16 – Esquema do módulo experimental para produção fotocatalítica de hidrogênio. ..	45
Figura 17 – Imagens do módulo experimental para a produção fotocatalítica de hidrogênio..	46
Figura 18 – Representação gráfica da distribuição de composição e aspecto visual dos catalisadores Pd-TiO ₂ /ZSM-5 sintetizados de acordo com o planejamento de experimentos, sendo (a, b, c) as réplicas de síntese na condição central do planejamento.....	48
Figura 19 – Espectros de transmitância dos catalisadores na região do infravermelho.	52
Figura 20 – Difratoogramas de raios X das zeólitas.....	54
Figura 21 - Difratoogramas de raios X dos catalisadores suportados, sendo (—) zeólita, (---) TiO ₂ /zeólita e * anatase.	54
Figura 22 – Perfis de dessorção de amônia das zeólitas.....	55
Figura 23 – Isotermas de adsorção de nitrogênio a 77 K das zeólitas e dos catalisadores suportados.....	56
Figura 24 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das zeólitas ZSM-5 e Y e dos catalisadores suportados.	57
Figura 25 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das zeólitas X e A e dos catalisadores suportados.	58
Figura 26 – Micrografia (A) e mapeamento Ti (B) do catalisador TiO ₂ /ZSM-5.	59
Figura 27 - Espectros de absorção dos catalisadores suportados em diferentes zeólitas.	60
Figura 28 – Degradação/descoloração fotocatalítica de corante Azul Reativo C.I. 250 sob diferentes fontes de radiação empregando catalisadores TiO ₂ /zeólita.	61
Figura 29 – Produção de hidrogênio a partir da fotólise catalítica da água com TiO ₂ /Y e TiO ₂ /ZSM-5.....	62
Figura 30 – Espectros de transmitância na região do infravermelho da zeólita ZSM-5 com diferentes razões Si/Al e dos catalisadores suportados.	64

Figura 31 – Difratoogramas de raios X da zeólita ZSM-5 (traço contínuo) e catalisadores TiO ₂ /ZSM-5 (traço pontilhado) com diferentes razões Si/Al (*anatase).	65
Figura 32 - Perfis de dessorção de amônia da zeólita ZSM-5 com diferentes razões Si/Al.	66
Figura 33 – Isotermas de fisissorção de nitrogênio a 77 K das amostras de ZSM-5 e TiO ₂ /ZSM-5 com razões Si/Al iguais a 15 e 45.	66
Figura 34 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos suportes e catalisadores com razões Si/Al iguais a 15 e 45.	67
Figura 35 - Espectros de absorção dos catalisadores TiO ₂ /ZSM-5 com diferentes razões Si/Al.	68
Figura 36 – Degradação de corante empregando catalisador TiO ₂ /ZSM-5 com diferentes razões Si/Al.	69
Figura 37 - Espectros de transmitância na região do infravermelho dos catalisadores TiO ₂ /ZSM-5 preparados por diferentes métodos de impregnação.	70
Figura 38 – Difratoogramas de raios X dos catalisadores TiO ₂ /ZSM-5 preparados por diferentes métodos de impregnação.	71
Figura 39 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos catalisadores TiO ₂ /ZSM-5 preparados por diferentes métodos.	72
Figura 40 – Espectros de absorção dos catalisadores TiO ₂ /ZSM-5 preparados por diferentes métodos de impregnação.	73
Figura 41 – Degradação de corante empregando catalisadores TiO ₂ /ZSM-5 preparados por diferentes métodos de impregnação.	73
Figura 42 – Espectros de transmitância na região do infravermelho da zeólita pura e do catalisador TiO ₂ /ZSM-5 com e sem cocatalisador metálico.	74
Figura 43 – Espectros de absorção do catalisador TiO ₂ /ZSM-5 com diferentes cocatalisadores metálicos.	75
Figura 44 – Degradação/descoloração de corante empregando catalisadores TiO ₂ /ZSM-5 com diferentes cocatalisadores metálicos.	77
Figura 45 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras com ferro, lantânio ou paládio como cocatalisador.	78
Figura 46 – Produção de hidrogênio obtida empregando Fe, La ou Pd como cocatalisador. ..	78
Figura 47 – Espectros de absorção dos catalisadores diferentes teores de HPA.	81
Figura 48 – Degradação/descoloração de corante empregando catalisadores HPA-La-TiO ₂ /ZSM-5.	81
Figura 49 - Difratoogramas de raios X do suporte zeolítico e das amostras TC400, TC500 e TC600.	83
Figura 50 - Isotermas de fisissorção de nitrogênio do suporte e das amostras TC400, TC500 e TC600.	84
Figura 51 - Perfil de perda de massa do catalisador TiO ₂ /ZSM-5 com o aumento da temperatura.	84
Figura 52 - Espectros de absorção de luz por fotoacústica da zeólita e dos catalisadores TC400, TC500 e TC600.	85
Figura 53 – Possíveis etapas ocorridas no catalisador TiO ₂ /ZSM-5 com o aumento da temperatura de calcinação.	86
Figura 54 – Espectros de transmitância do suporte e das amostras de Pd-TiO ₂ /ZSM-5 com diferentes composições, sendo (a, b, c) as réplicas de síntese do catalisador na condição central.	88
Figura 55 - Difratoogramas de raios X da zeólita ZSM-5 e dos catalisadores Pd-TiO ₂ /ZSM-5 sintetizados, sendo (a, b, c) as réplicas de síntese do catalisador na condição central.	90
Figura 56 – Modelo para o diâmetro do cristalito de anatase em função da composição nominal do catalisador.	92

Figura 57 – Isotermas de adsorção de nitrogênio da zeólita e dos catalisadores de Pd-TiO ₂ /ZSM-5, sendo (a, b, c) as réplicas de síntese do catalisador na condição central.	93
Figura 58 - Modelo para a área específica em função da composição nominal.	94
Figura 59 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de alguns catalisadores de Pd-TiO ₂ /ZSM-5.	95
Figura 60 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de alguns catalisadores de Pd-TiO ₂ /ZSM-5, sendo (a, b, c) as réplicas de síntese do catalisador na condição central.	96
Figura 61 – Mapeamento de componentes do catalisador 0,8-28 ^a	97
Figura 62 – Espectros de absorção de luz de alguns catalisadores, sendo (a, b, c) as réplicas de síntese do catalisador na condição central.	98
Figura 63 – Ajuste do modelo de energia de <i>band gap</i> aos dados experimentais.	100
Figura 64 – Produção acumulada de hidrogênio a partir da fotólise catalítica da água, sendo (a, b, c) as réplicas de síntese do catalisador e (I, II e III) as réplicas de reação com o mesmo catalisador.	101
Figura 65 – (A) Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis independentes e (B) ajuste do modelo de produção de hidrogênio.	104
Figura 66 – Produção de hidrogênio em função dos teores nominais de dióxido de titânio (A) e de paládio (B).	105
Figura 67 – Difrátograma de raios X da zeólita pura e após as incorporações de TiO ₂ e Pd.	108
Figura 68 – Isotermas de fisissorção de nitrogênio a 77 K do catalisador (1,5%)Pd-(28%)TiO ₂ /ZSM-5.	108
Figura 69 – Espectro de absorção de luz do catalisador (1,5%)Pd-(28%)TiO ₂ /ZSM-5.	109
Figura 70 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura catalisador (1,5%)Pd-(28%)TiO ₂ /ZSM-5 após cada etapa de síntese.	110
Figura 71 – Perfil de produção de hidrogênio a partir da fotólise catalítica da água em diferentes condições operacionais (*condição central).	111
Figura 72 – Ajuste do modelo de produção de hidrogênio (Eq. 9) aos dados experimentais e Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis.	114
Figura 73 – Efeito da concentração de catalisador (A), do teor de etanol (B) e do pH inicial do meio (C) na produção de hidrogênio de acordo com modelo empírico obtido.	115
Figura 74 – Efeito da temperatura de reação na produção fotocatalítica de hidrogênio.	117
Figura A1 – Gráficos de <i>Tauc</i> para os catalisadores da Etapa 1. Efeitos do (A) suporte zeolítico, da (B) razão Si/Al do suporte, do (C) método de incorporação, do (D e E) cocatalisador metálico e do (F) sensibilizador HPA.	135
Figura A2 – Gráficos de <i>Tauc</i> para os catalisadores da Etapa 2.	136
Figura A3 – Gráfico de <i>Tauc</i> para os catalisadores da Etapa 3.	136
Figura B1 – Resíduos dos ajustes dos modelos empíricos para (A) Diâmetro do cristalito de anatase, (B) Área específica, (C) Energia de <i>band gap</i> e (D) Velocidade de produção de H ₂	137
Figura B2 - Resíduos dos ajustes dos modelos para velocidade de produção de hidrogênio, (A) total e (B) por massa de catalisador.	138

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Catalisadores empregados na fotólise da água sob luz ultravioleta e produção de hidrogênio observada.....	18
Tabela 2 – Catalisadores empregados na fotólise da água sob luz visível e produção de hidrogênio observada.....	20
Tabela 3 – Catalisadores empregados na fotólise da água sob luz ultravioleta e visível e produção de hidrogênio observada.	22
Tabela 4 – Catalisadores com zeólitas ou sílicas mesoporosas em sua formulação empregados na fotólise da água e produção de hidrogênio observada.	25
Tabela 5 – Reagentes de sacrifício empregados no processo de fotólise catalítica da água. ...	32
Tabela 6 – Composição nominal dos catalisadores e níveis correspondentes do planejamento de experimentos.....	48
Tabela 7 – Condições experimentais para a fotólise catalítica da água e níveis correspondentes do planejamento.....	49
Tabela 8 – Composição dos catalisadores.	51
Tabela 9 – Propriedades texturais dos suportes e catalisadores TiO ₂ /zeólita.....	56
Tabela 10 – Propriedades texturais das amostras de ZSM-5 e TiO ₂ /ZSM-5 com diferentes razões Si/Al.	67
Tabela 11 – Propriedades texturais dos catalisadores TiO ₂ /ZSM-5 preparados por diferentes métodos de impregnação.	71
Tabela 12 – Propriedades texturais dos catalisadores metal-TiO ₂ /ZSM-5.....	75
Tabela 13 – Energia de <i>band gap</i> e degradação/descoloração de corante dos catalisadores metal-TiO ₂ /ZSM-5	76
Tabela 14 – Propriedades texturais dos catalisadores HPA-La-TiO ₂ /ZSM-5.....	80
Tabela 15 – Propriedades texturais dos catalisadores TC400, TC500 e TC600.	83
Tabela 16 – Produção de hidrogênio a partir da fotólise catalítica da água empregando catalisadores TC400, TC500 e TC600.	87
Tabela 17 – Diâmetro do cristalito de anatase nos catalisadores.	91
Tabela 18 – Propriedades texturais dos catalisadores de Pd-TiO ₂ /ZSM-5.....	93
Tabela 19 – Energia de <i>band gap</i> dos catalisadores de Pd-TiO ₂ /ZSM-5.....	98
Tabela 20 – Produção de hidrogênio a partir da fotólise da água utilizando catalisadores de Pd-TiO ₂ /ZSM-5.	102
Tabela 21 – Propriedades texturais e energia de <i>band gap</i> da zeólita pura e após as incorporações de TiO ₂ e Pd.	109
Tabela 22 – Resultados experimentais de produção de hidrogênio.....	111
Tabela 23 – Variáveis analisadas e melhores resultados obtidos.	118
Tabela B1 – Resultados do teste de <i>Shapiro-Wilk</i> para conjuntos de dados da Etapa 2	138
Tabela B2 – Resultados do teste de <i>Shapiro-Wilk</i> para conjuntos de dados da Etapa 3	139

1. INTRODUÇÃO

O hidrogênio é um dos compostos mais abundantes no universo, largamente aplicado em diversos processos industriais, mas também pode ser uma fonte valorosa de energia renovável (CARRASCO-JAIM *et al.*, 2017). Dentre algumas das vantagens conhecidas deste gás podem ser citadas o elevado conteúdo energético por massa de composto e a fácil conversão em outras formas de energia (DINCER e ACAR, 2014). A aplicação do hidrogênio diretamente como combustível é especialmente interessante, visto que a sua reação de combustão tem como único produto a água (KONG *et al.*, 2017).

As vantagens do emprego de hidrogênio são variadas e a vasta lista de fontes e processos possíveis para a sua produção apenas contribui para esta conclusão. No entanto, a maior parte do hidrogênio produzido no mundo provém de fontes fósseis. Para que o hidrogênio possa ser considerado renovável ele deve ser produzido a partir de fontes renováveis (ABBASI e ABBASI, 2011).

A energia solar é potencialmente a fonte de energia renovável mais abundante disponível no planeta (NONG *et al.*, 2015). Existem diversos processos conhecidos para a produção de hidrogênio a partir de energia solar (NGOH e NJOMO, 2012). Alguns exemplos destes processos são a eletrólise da água com uso da energia elétrica gerada por uma célula solar e a fotólise direta da água (KUDO e MISEKI, 2009), os quais são excepcionalmente interessantes, pois incluem outra fonte renovável inquestionavelmente “verde”: a água. A produção de hidrogênio por fotólise catalítica da água é considerada uma das tecnologias mais promissoras para produzir essa energia alternativa (RODRÍGUEZ-TORRES *et al.*, 2017) e uma forma interessante de armazenar energia solar sem a necessidade de conversão desta em energia elétrica (ELOUALI *et al.*, 2010), se a fonte de irradiação for a solar.

Apesar das evidentes vantagens do emprego da fotólise catalítica da água para a produção de hidrogênio esse processo ainda é considerado de baixa eficiência para aplicações em larga escala (ABBASI e ABBASI, 2011; NONG *et al.*, 2015). Nesse contexto, o desenvolvimento de novos catalisadores e condições reacionais ideais são meios importantes e efetivos para o aumento da eficiência do processo (CHICA, 2013).

Assim, o objetivo deste trabalho foi contribuir para o desenvolvimento da produção de hidrogênio a partir da fotólise catalítica da água. A tese consiste em um estudo sistemático de alguns fatores envolvidos síntese de catalisadores e no processo de fotólise catalítica da água para a produção de hidrogênio. O primeiro objetivo específico foi a montagem do módulo experimental para a produção fotocatalítica de hidrogênio. Em seguida partiu-se de uma

constituição básica metal-TiO₂/zeólita como catalisador para a definição do suporte e do método de incorporação da fase ativa e para a seleção do cocatalisador metálico. A partir destes resultados buscou-se avaliar as condições de síntese do catalisador no intuito de encontrar a composição que proporcionasse a maior produção de hidrogênio. Como último objetivo específico, as condições de reação foram avaliadas visando compreender como algumas variáveis operacionais influenciam na eficiência do processo de fotólise catalítica da água.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Fotólise catalítica da água

Em um processo fotocatalítico a energia contida nos fótons emitidos por uma fonte luminosa promove a geração de espécies carregadas em um semicondutor. Estas espécies carregadas, por sua vez, participam de reações de oxidação e redução de compostos do meio em que estão inseridas.

Os processos fotocatalíticos, em geral, podem ser avaliados mais detalhadamente se observadas separadamente as principais etapas que o compõem. A fotocatalise pode ser dividida nas etapas de geração de espécies carregadas (etapa 1), separação do par elétron/lacuna (etapa 2) e reações de oxidação e redução (etapa 3) (BANERJEE e MUKHERJEE, 2014). Em cada uma destas etapas existem requisitos específicos a serem cumpridos para que o processo global de fotocatalise apresente eficiência satisfatória.

Na primeira etapa, a geração das espécies carregadas ocorre pela excitação de um elétron da banda de valência do semicondutor para a banda de condução. A energia necessária é obtida pela absorção de um (ou mais) fóton de luz. A diferença de potencial entre as bandas de condução e de valência do semicondutor é chamada de largura da banda proibida, ou potencial de *band gap* (CHAN *et al.*, 2014), e é equivalente à energia mínima necessária para promover a geração de um par de espécies carregadas.

Nesse ponto é importante destacar a relação entre o comprimento de onda da luz e a energia contida nos fótons emitidos. Quanto maior o comprimento de onda (λ) da luz emitida pela fonte de radiação utilizada em um processo fotocatalítico, menor é a energia contida nos fótons que atingirão o semicondutor e, por consequência, menor deve ser o *band gap* do catalisador escolhido para que a reação possa ocorrer.

Quando a fonte de radiação no processo fotocatalítico é a luz solar este pode ser considerado especialmente interessante do ponto de vista ambiental, devido ao caráter renovável desta fonte energética. Contudo, o espectro de emissão solar é composto tanto por luz ultravioleta (3-5%; OHTANI, 2010), quanto por luz visível (50%; MAEDA, 2011) e infravermelha, como pode ser observado na Figura 1. Fazendo um paralelo com as propriedades do semicondutor, pode-se dizer que para que um processo fotocatalítico seja possível sob luz visível ($400 < \lambda < 800$ nm), que constitui a maior parte do espectro solar, é necessário que o material apresente potencial de *band gap* menor que aproximadamente 3 eV.

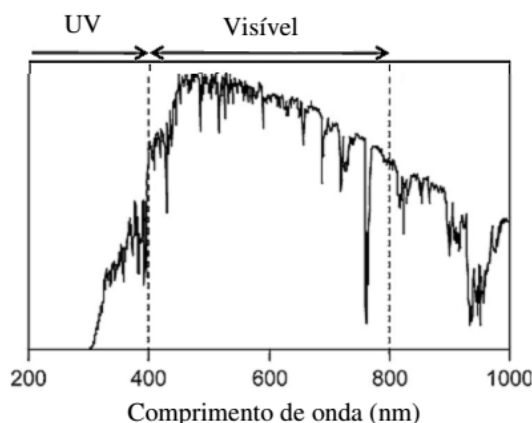


Figura 1 – Espectro de emissão solar. (Adaptado de ISMAIL e BAHNEMANN, 2014)

Após a geração das espécies carregadas, também chamadas de par elétron/lacuna, é fundamental que estas permaneçam separadas para evitar a sua recombinação. É comum que esta etapa seja caracterizada como migração do par elétron/lacuna para a superfície do semicondutor, no entanto uma forma mais adequada para compreender essa parte do processo fotocatalítico é assumir que as espécies carregadas são “capturadas” em sítios na estrutura do catalisador “imediatamente” após a sua formação (OHTANI, 2010).

Na etapa 2 do processo fotocatalítico situa-se uma das maiores dificuldades no desenvolvimento de sistemas mais eficientes. A reação de recombinação do par elétron/lacuna, em geral, é muito rápida e precisa ser retardada para que as reações de oxidação e redução possam ocorrer (XING *et al.*, 2013). Neste sentido, diversas técnicas têm sido aplicadas na síntese de materiais fotoativos para retardar a reação de recombinação das espécies carregadas, como a dopagem com metais nobres e emprego de suportes microporosos.

A terceira etapa é específica de cada processo fotocatalítico, pois compreende as reações de formação dos produtos de interesse ou, eventualmente, de degradação dos compostos indesejados. Estas reações ocorrem pelo contato entre as espécies carregadas e compostos adsorvidos na superfície do catalisador. Para que a etapa se desenvolva é importante que os potenciais das bandas de valência e condução do semicondutor sejam coerentes com os potenciais das reações de oxidação e redução envolvidas no processo. A banda de valência do semicondutor deve apresentar potencial mais positivo que o requerido pela reação de oxidação desejada e a banda de condução precisa possuir potencial mais negativo que o da reação de redução esperada (ABE, 2010).

O processo fotocatalítico pode ser esquematizado como na Figura 2. Em termos gerais, em um fotocatalisador exposto à luz com energia adequada formam-se espécies carregadas,

elétron (e^-) e lacuna (h^+), que, quando separadas por tempo suficiente, podem reagir com compostos do meio formando produtos. O estado estacionário do processo fotocatalítico é definido pelo balanço entre a geração de espécies carregadas, suas reações na superfície do catalisador e a reação de recombinação do par elétron/lacuna (MAEDA e DOMEN, 2010).



Figura 2 – Esquema de um processo fotocatalítico (Adaptado de OHTANI, 2010)

A eficiência do processo fotocatalítico está vinculada a cada uma das etapas descritas anteriormente de maneira direta. Todos os requisitos para o bom desempenho de um material fotoativo em um determinado sistema reacional devem ser observados. Para isso é fundamental o conhecimento tanto de fatores relacionados à síntese do fotocatalisador quanto ao sistema de reação utilizado.

A fotólise catalítica da água, ou decomposição fotocatalítica da água, é um processo no qual ocorre a quebra da molécula do reagente e a liberação dos seus elementos constituintes na forma de gás em presença de uma fonte luminosa e um fotocatalisador heterogêneo. A reação global de fotólise catalítica da água pode ser representada como na Equação 1. Nesse processo duas ligações O-H de moléculas de água precisam ser quebradas com a simultânea formação de uma dupla ligação O=O e uma simples H-H (CHICA, 2013).



As reações parciais de oxidação e redução que ocorrem após a formação das espécies carregadas promovem a geração de oxigênio e hidrogênio, respectivamente. A redução H^+/H_2 apresenta potencial de 0,0 V contra o eletrodo padrão de hidrogênio, logo o topo da banda de condução do fotocatalisador deve ter potencial negativo para que a reação ocorra. A reação parcial de oxidação H_2O/O_2 possui potencial de oxi-redução de 1,23 V na mesma escala, assim a base da banda de valência do fotocatalisador deve ser mais positiva que este valor, de acordo com os requisitos necessários ao processo fotocatalítico (BANERJEE e MUKHERJEE, 2014). Dessa forma, verifica-se que o menor valor de *band gap* do fotocatalisador para a reação de fotólise catalítica da água deve ser 1,23 V para compreender ambas as reações de oxidação e redução (ISMAIL e BAHNEMANN, 2014).

Reações fotocatalíticas usualmente são classificadas como *down-hill* e *up-hill*. Em uma reação *down-hill*, a energia do fóton absorvido pelo fotocatalisador induz um processo termodinamicamente favorável, com variação da energia livre de Gibbs negativa. Entre os exemplos mais comuns dessa categoria encontram-se os processos de decomposição de compostos orgânicos em CO_2 e H_2O (MATSUOKA *et al.*, 2007). A reação de fotólise catalítica da água, no entanto, é um exemplo de processo *up-hill* (JIANG *et al.*, 2010), termodinamicamente desfavorável, com variação da energia livre de Gibbs positiva e igual a 237 kJ/mol (HAKAMIZADEH *et al.*, 2014).

O processo de fotólise catalítica da água pode ser representado pelo esquema observado na Figura 3. Em síntese, a absorção de um fóton de luz com energia suficiente para promover um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) de um semiconductor com estrutura eletrônica compatível com as reações parciais de oxidação e redução da fotólise da água inicia um processo catalítico que leva à liberação de hidrogênio e oxigênio na forma de gás.

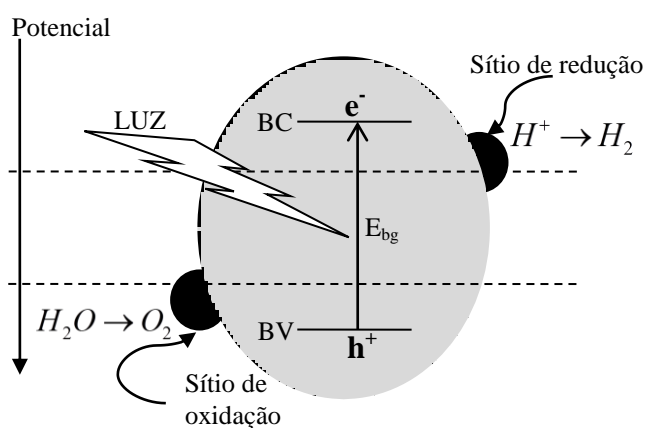


Figura 3 – Esquema do processo de fotólise catalítica da água.

Particularmente, em relação à reação de superfície de formação de hidrogênio no processo de fotólise catalítica da água, dois mecanismos são normalmente aceitos (Figura 4), ambos compostos de duas etapas. A primeira etapa nos dois mecanismos é a reação de Volmer, na qual um elétron reage com um próton, gerando um átomo de hidrogênio adsorvido na superfície do catalisador. A segunda etapa consiste da formação do hidrogênio molecular, que pode ocorrer através da reação do átomo de hidrogênio adsorvido com outro elétron do fotocatalisador e um próton da solução (Mecanismo Volmer-Hevrovsky) ou pela reação desse átomo com outro átomo de hidrogênio adsorvido na superfície (Mecanismo Volmer-Tafel).

Na presença do metal nobre platina geralmente a produção de hidrogênio ocorre através do mecanismo Volmer-Tafel, devido à elevada atividade deste na redução do próton a H_2 (XU e XU, 2015).

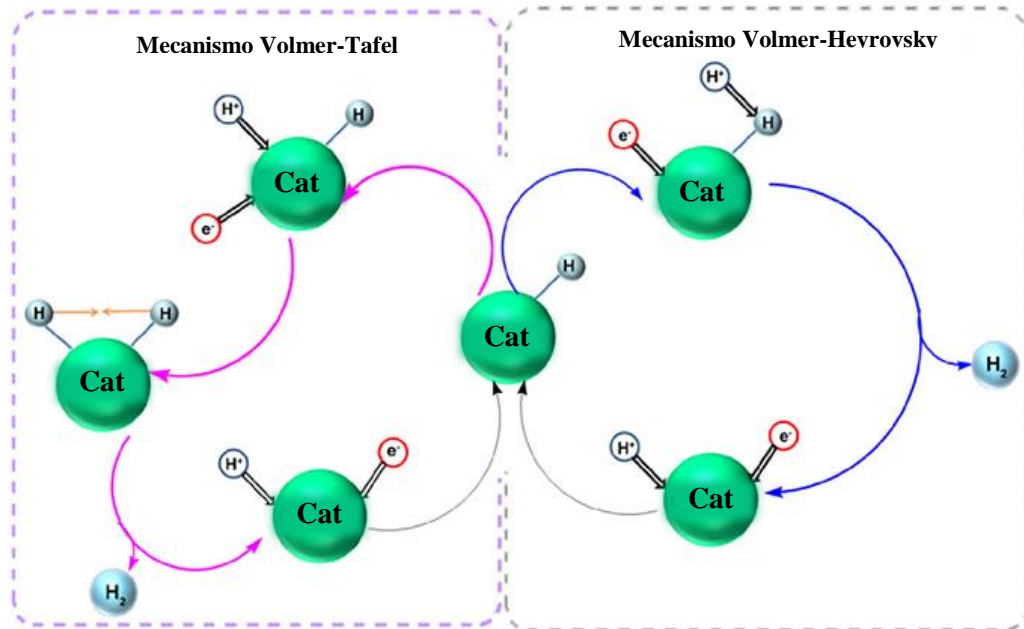


Figura 4 – Mecanismos para a formação do hidrogênio molecular. (Adaptado de XU e XU, 2015)

A fotólise catalítica da água foi reportada pela primeira vez em 1972 por Fujishima e Honda. No sistema empregado, hidrogênio e oxigênio eram produzidos através de um processo fotoeletrocatalítico, combinando um eletrodo de TiO_2 e um contra-eletrodo de Pt, com aplicação externa de diferença de potencial sob luz ultravioleta (FUJISHIMA e HONDA, 1972). Contudo, o emprego de sistemas particulados na fotólise da água, com partículas da ordem de micrômetros, foi publicado inicialmente em 1980 com TiO_2 e $SrTiO_3$, sendo que a supressão da reação de recombinação dos gases formados foi considerada um fator essencial para a eficiência do processo (MAEDA, 2011).

Embora reconhecidamente promissora, a produção de hidrogênio através da fotólise catalítica da água ainda é um processo considerado de pouca eficiência (NONG *et al.*, 2015). As possíveis razões para a baixa eficiência do processo são diversas, porém três fatores podem ser destacados: a rápida recombinação do par elétron/lacuna; a rápida reação reversa; e o uso eficiente de luz visível (JING *et al.*, 2010). Para cada um desses fatores principais existem técnicas que estão sendo exploradas no sentido de elevar a eficiência do processo de produção de hidrogênio. O emprego de cocatalisadores e de reagentes de sacrifício tem se mostrado eficaz para retardar a recombinação das espécies carregadas, assim como a

separação dos sítios de produção de hidrogênio e oxigênio na reação reversa (HAKAMIZADEH *et al.*, 2014; JING *et al.*, 2010). Quanto à luz visível, estratégias variadas têm sido aplicadas na síntese de fotocatalisadores com menores *band gaps*, fotoativos sob radiação de comprimento de onda maior que 400 nm.

2.1.1 Reatores fotocatalíticos

Um reator fotocatalítico deve ser capaz de absorver a luz incidente com a mínima perda de fótons, permitindo que o processo ocorra com a máxima eficiência energética. No caso da fotólise, um sistema completo deve possuir as seguintes partes: fonte de luz, sistema de evacuação, dispositivo de amostragem de gases e instrumento de detecção de produtos (XING *et al.*, 2013). Atualmente os sistemas fotocatalíticos mais populares para a produção de hidrogênio por fotólise catalítica da água são sistemas fechados, em que o catalisador sólido é disperso em uma solução aquosa (CHEN *et al.*, 2017).

A geometria do reator e a posição da lâmpada influenciam na distribuição da luz sobre a mistura reacional e, por isso, são fatores essenciais no desempenho de um processo fotocatalítico. Praticamente em todos os trabalhos verificados na literatura são empregados reatores em batelada de geometria cilíndrica, contudo há variações quanto à posição da fonte de radiação do sistema.

Um arranjo bastante comum é aquele em que a lâmpada é posicionada no interior do reator (D'ELIA *et al.*, 2011; LIN e CHANG, 2010; LIN *et al.*, 2013). Esse sistema possui vantagens no que se refere à distribuição da luz. Um exemplo de reator fotocatalítico com essa conformação pode ser observado na Figura 5.

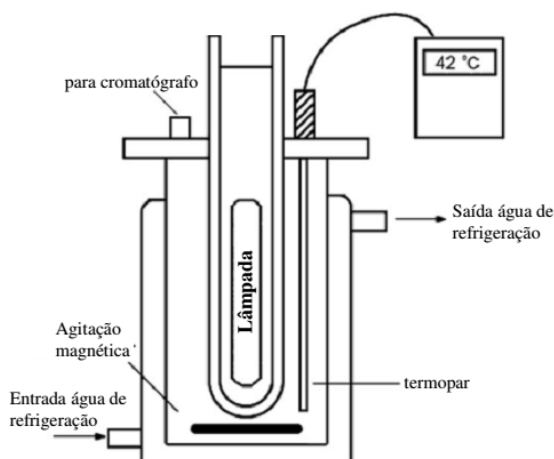


Figura 5 – Exemplo de reator fotocatalítico com lâmpada no interior (Adaptado de LIN *et al.*, 2011).

Apesar das vantagens, o posicionamento da lâmpada no interior do reator acarreta algumas dificuldades, como o isolamento da fonte de radiação e o controle sobre o aquecimento do meio. Nesse sentido, é muito comum que a lâmpada seja posicionada no exterior do reator. A fonte de radiação pode estar localizada tanto na lateral do reator (PUANGPETCH *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2015d), quanto abaixo do mesmo (PAI e FANG, 2013).

No entanto o arranjo mais utilizado, com base na literatura para fotólise da água dos últimos seis anos, consiste de reator cilíndrico com radiação no topo (HISATOMI *et al.*, 2010; LIU e SYU, 2012; WANG *et al.*, 2015a; YU *et al.*, 2014), como no exemplo da Figura 6. Neste reator fotocatalítico costuma ser utilizada uma janela de quartzo para a passagem da radiação emitida pela lâmpada. Também é muito comum o emprego de filtros para modular o comprimento de onda e a intensidade da luz que é incidida sobre o meio reacional.

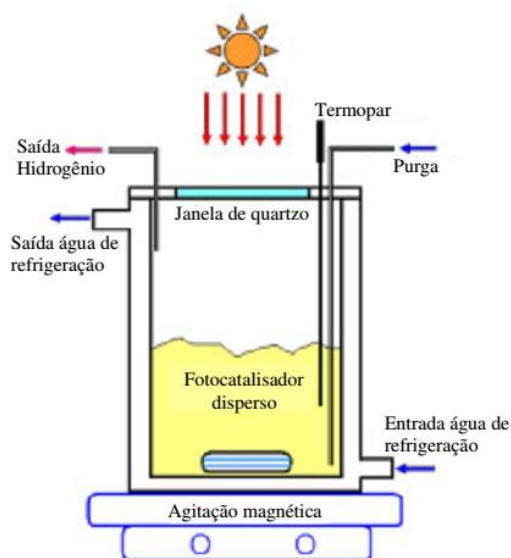


Figura 6 – Exemplo de reator fotocatalítico com radiação do topo (Adaptado de HUANG, C. *et al.*, 2011)

Três são os materiais de construção do reator de fotocatalise geralmente empregados: vidro borossilicato, quartzo e aço inox. Vidro borossilicato e quartzo aparecem com mais frequência na literatura. O uso de aço inox (WANG *et al.*, 2015a; ZHANG *et al.*, 2013), no entanto, é interessante, pois bloqueia a iluminação difusa do ambiente, aumentando a precisão dos testes fotocatalíticos (XING *et al.*, 2013).

No que se refere à fonte de radiação, é recomendado na ISO 10677:2011 que lâmpadas de arco de xenônio sejam utilizadas para avaliação de atividade catalítica de materiais com aplicação em luz solar, pois o espectro de emissão destas lâmpadas não se distancia tanto do

solar, pelo menos na região do UV (MILLS *et al.*, 2012). Na literatura encontra-se o emprego de lâmpadas de arco de xenônio com diferentes potências (de 125 a 500 W), sendo mais comum a de 300 W. Lâmpadas de mercúrio também são muito utilizadas, em especial para testes com luz UV, com potências variando, em geral, de 8 a 450 W. Exemplos de uso de outras fontes de radiação como simuladores solares (HONG *et al.*, 2014), lâmpadas infravermelho (GANNORUWA *et al.*, 2014), lâmpadas halógenas (CHAN *et al.*, 2014; LIN *et al.*, 2011) e luz solar externa (RAVI *et al.*, 2014) podem, ainda, ser verificados na produção de hidrogênio por fotólise da água. Recentemente foi apresentada inclusive a utilização de plasma em fase líquida como fonte de luz para produção de hidrogênio a partir da fotólise catalítica da água (JEONG *et al.*, 2017).

A intensidade da radiação incidida é um parâmetro de fundamental importância na eficiência da fotólise da água. É sabido que o aumento da intensidade da luz pode aumentar a taxa de reação da decomposição da água (BELL *et al.*, 2013; KORZHAK *et al.*, 2008). Foi verificado efeito linear da intensidade da luz sobre a produção de hidrogênio em sistemas fotocatalíticos (HISATOMI *et al.*, 2010; RYU *et al.*, 2007), contudo a relação deste parâmetro operacional com a eficiência do sistema na produção de hidrogênio pode não ser tão simples. Nesse sentido, é fundamental que o sistema empregado para os experimentos de fotólise catalítica da água seja observado, compreendido e considerado na comparação de resultados.

2.2 Catalisadores para a decomposição fotocatalítica da água

O desenvolvimento de um processo eficiente para a produção de hidrogênio por fotólise catalítica da água implica, necessariamente, na obtenção de catalisadores adequados. Os catalisadores ideais para aplicação nessa reação devem cumprir alguns requisitos importantes (BARAKAT *et al.*, 2014; ISMAIL e BAHNEMANN, 2014):

- a) O fotocatalisador deve possuir estrutura eletrônica adequada aos potenciais de oxidação e redução da água;
- b) A energia de *band gap* do semicondutor deve ser maior que 1,23 eV, mínimo para fotólise, e, preferencialmente, menor que 3 eV, máximo para ativação sob luz visível;
- c) O material deve apresentar estabilidade no meio reacional, especialmente contra a fotocorrosão;
- d) A reação reversa entre hidrogênio e oxigênio com a formação de água não deve ser favorecida pela presença do fotocatalisador;

e) A taxa de recombinação das espécies carregadas no fotocatalisador deve ser limitada para que a produção de hidrogênio seja significativa.

Algumas estratégias têm sido aplicadas com sucesso para aumentar a eficiência dos materiais empregados para a fotólise da água. A dopagem de semicondutores com metais nobres, metais de transição ou outros elementos é a estratégia mais difundida para melhorar a eficiência de sistemas fotocatalíticos. Partículas metálicas na superfície do fotocatalisador atuam como sítios capturadores de elétrons, prevenindo a recombinação com as lacunas (LIN *et al.*, 2011; SAKTHIVEL *et al.*, 2004; WU *et al.*, 2015). Estes sítios metálicos também são importantes devido à sua afinidade com o hidrogênio, facilitando a sua adsorção no fotocatalisador (ZHANG *et al.*, 2014), especialmente no caso dos metais nobres, que atuam como sítios ativos para a produção de H₂ (RODRÍGUEZ-TORRES *et al.*, 2017). Em alguns casos, como da dopagem de titânia com metais de transição, é sugerido, ainda, que ocorra a formação de sub-níveis energéticos entre as bandas de valência e de condução do material, promovendo um deslocamento da absorção de fótons para a região do visível (DHOLAM *et al.*, 2011). Esse efeito também é observado no caso de dopagem com elementos como nitrogênio (WANG *et al.*, 2013a) e enxofre (JIANG *et al.*, 2010), por exemplo.

A combinação de semicondutores com outros semicondutores é outra estratégia que tem influência na atividade fotocatalítica. Contudo, nesse caso, a distribuição dos compostos é fundamental, pois para que ocorram as devidas transições eletrônicas entre os compostos é necessário que as partículas de ambos estejam em contato (WHITE e DUTTA, 2011; YU *et al.*, 2014). Além destas, o uso de cocatalisadores do tipo núcleo/casca (*core/shell*), em que nanopartículas de um metal nobre ou um óxido metálico são cobertas por uma fina camada de óxido é considerado uma interessante opção para a melhoria do rendimento da reação de decomposição fotocatalítica da água (KIM *et al.*, 2014; MAEDA e DOMEN, 2010). O mecanismo de ação consiste em um núcleo, que é um sítio capturador de elétrons, e uma casca, que é um material que possui afinidade apenas com o hidrogênio, assim retarda-se a recombinação das espécies carregadas e evita-se a reação reversa da fotólise.

O emprego de suportes porosos é outro método interessante para melhorar a atividade fotocatalítica. Essa estratégia possibilita o controle da dispersão, interação e posição de partículas de compostos ativos depositados no suporte poroso (MACÍAS-SÁNCHEZ *et al.*, 2013). Por exemplo, no caso de CdS depositado em Ti-MCM-41, os bons resultados de produção de hidrogênio foram atribuídos à elevada velocidade de difusão dos compostos e à proteção do sulfeto proporcionada pela matriz mesoporosa (LIU *et al.*, 2012).

2.2.1 Síntese e propriedades do catalisador para produção de hidrogênio

A atividade fotocatalítica apresenta forte dependência das propriedades físico-químicas dos materiais empregados no processo de produção de hidrogênio. Diferentes propriedades dos catalisadores possuem impacto nas etapas do processo fotocatalítico. Por exemplo, as propriedades estruturais e de superfície afetam diretamente as etapas de separação das espécies carregadas e de adsorção dos reagentes nos sítios de oxidação e redução, respectivamente (MAEDA, 2011; NAKATA e FUJISHIMA, 2012). As propriedades físico-químicas, por sua vez, são afetadas diretamente pelas variáveis de síntese utilizadas na preparação dos catalisadores.

A composição do fotocatalisador é fator determinante na obtenção de materiais com alta eficiência para a fotólise da água (YASIN *et al.*, 2015). Como já comentado, a incorporação de cocatalisadores é uma estratégia muito utilizada para elevar a atividade fotocatalítica dos materiais (KONG *et al.*, 2017). No entanto, não só a natureza do cocatalisador é relevante, como também a quantidade incorporada (MACÍAS-SÁNCHEZ *et al.*, 2013; TORRES-MARTÍNEZ *et al.*, 2010). Em diversos trabalhos publicados na literatura é possível verificar o mesmo perfil de velocidade de reação com o aumento do teor de cocatalisador, apresentado na Figura 7. Inicialmente, o aumento do teor de cocatalisador favorece a formação de sítios ativos, que promovem a separação das espécies carregadas e as reações de oxirredução (MAEDA, 2011). Porém, a partir de uma fração ótima específica, o aumento do teor de cocatalisador pode dificultar a absorção de fótons pelo material ativo principal e pode, ainda, ocorrer formação de aglomerados, que afetam a dispersão e o tamanho das partículas do aditivo (HALDORAI *et al.*, 2015).

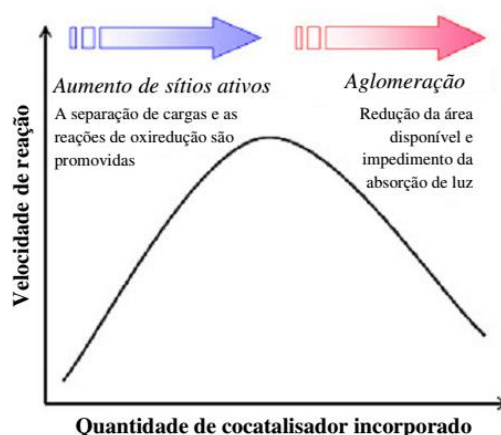


Figura 7 – Efeito do aumento de teor de cocatalisador na velocidade de reação fotocatalítica (Adaptado de MAEDA, 2011).

Além do teor de cocatalisador, o estado de oxidação destes compostos também interfere na atividade catalítica. Segundo ZHANG e colaboradores (2014), que avaliaram a incorporação de ródio em nitreto de carbono grafítico, as partículas do cocatalisador devem estar no estado metálico para promover de maneira eficiente a separação do par elétron-lacuna.

A composição do material pode afetar indiretamente a atividade fotocatalítica alterando as propriedades eletrônicas do composto. Foi verificado que o aumento da fração de zinco em um fotocatalisador de sulfeto de cádmio e zinco aumentava a energia de *band gap* do material e, por consequência, modificava sua atividade na produção de hidrogênio (CHAN *et al.*, 2014). Neste caso, foi possível a obtenção de uma relação entre a fração de zinco e a energia de *band gap* do fotocatalisador.

Propriedades estruturais também interferem na atividade fotocatalítica. A cristalinidade e o tamanho das partículas dos catalisadores são fatores que afetam fortemente a produção de hidrogênio por decomposição fotocatalítica da água (ISMAIL e BAHNEMANN, 2014). A cristalinidade está associada ao número de defeitos na estrutura cristalina do material, logo, quanto maior a cristalinidade, menor a quantidade de defeitos, que atuam como centros de recombinação das espécies carregadas, e, assim, maior a produção de hidrogênio observada (BANERJEE e MUKHERJEE, 2014). Com relação ao tamanho das partículas, quanto menores estas se apresentarem, menor será o caminho a ser percorrido pelas espécies carregadas até os centros ativos de oxidação e redução, e, dessa forma, menor a probabilidade de ocorrer recombinação do par elétron-lacuna (KUDO e MISEKI, 2009).

No caso do dióxido de titânio, por exemplo, empregado na fotólise da água, o tipo de estrutura cristalina é fundamental para a determinação de sua atividade fotocatalítica. A titânia é obtida, principalmente, em duas estruturas cristalinas diferentes, conhecidas como fases anatase e rutilo. A energia de *band gap* da anatase é 3,2 eV e da fase rutilo é 3,0 eV (KUDO e MISEKI, 2009), ambas maiores que a energia mínima para a fotólise da água (1,23 eV). Contudo, a fase cristalina rutilo não é ativa para esta reação (ONSURATOOM *et al.*, 2011). Isso ocorre porque a banda de condução do rutilo possui potencial mais positivo que o de redução da água (JING *et al.*, 2010), não cumprindo assim com um requisito básico do processo fotocatalítico.

As propriedades de superfície dos fotocatalisadores também compõem a lista de fatores relevantes na determinação da atividade catalítica no processo de fotólise. Uma elevada área específica é essencial para obtenção de materiais com alta eficiência catalítica

(GUO e HAN, 2014; HAKAMIZADEH *et al.*, 2014). Além da área específica, a porosidade dos fotocatalisadores também é relevante. Em um estudo em que Pd/Ti-MCM-48 foi empregado na produção de hidrogênio, a rede de poros abertos e interconectados da matriz mesoporosa e a boa dispersão e contato entre as nanopartículas de Pd e TiO₂ foram apontados como razões para a boa atividade fotocatalítica (PENG *et al.*, 2015). Adicionalmente, os resultados indicam que a geometria e arquitetura dos poros são fatores importantes na preparação de materiais ativos para a fotólise da água.

A morfologia das partículas do fotocatalisador pode ser outro fator determinante na atividade catalítica. Quando três diferentes morfologias para o dióxido de titânio – nanopartículas, nanotubos e aerogel – foram comparadas quanto à sua atividade na produção de hidrogênio por fotólise da água, verificou-se que os materiais apresentavam diferentes perfis fotocatalíticos (D'ELIA *et al.*, 2011). A mudança da morfologia afetou tanto a área específica da titânia quanto propriedades eletrônicas (separação das cargas). Os melhores resultados foram obtidos com o emprego de aerogel no processo.

Sabendo que as propriedades físico-químicas dos materiais estão diretamente relacionadas à sua atividade catalítica, é importante ressaltar como alguns métodos e variáveis de síntese podem ser fatores determinantes na busca por fotocatalisadores mais eficientes. No que se refere à incorporação de cocatalisadores, o método utilizado pode influenciar claramente os resultados obtidos, como nos exemplos a seguir. Nanocompósitos de Au/TiO₂ foram preparados por três métodos distintos: impregnação *in situ*, fotodeposição (PD) e dispersão do átomo de metal solvatado (SMAD), sendo que, sob luz UV-Vis, os melhores resultados foram obtidos com SMAD e, sob luz visível, com PD (RAYALU *et al.*, 2013). Ainda com dióxido de titânio, em outro caso a incorporação de cobre foi realizada por métodos diversos: sol-gel *in situ*, redução química do sal de cobre e fotodeposição *in situ*, concluindo-se que o método de preparação do fotocatalisador era fator importante na determinação da atividade do material e que a produção de hidrogênio mais estável era obtida utilizando-se a técnica de sol-gel *in situ* (XU *et al.*, 2010).

A temperatura do tratamento térmico é outra variável de síntese de fotocatalisadores que afeta significativamente a produção de hidrogênio obtida no processo. No caso da calcinação, a temperatura empregada no tratamento causa impactos em propriedades determinantes da atividade fotocatalítica, como cristalinidade e área específica, e, assim, é considerada por alguns autores como fator importante no desenvolvimento de materiais mais eficientes (DHANASEKARAN e GUPTA, 2012; LI *et al.*, 2014; LIN *et al.*, 2011).

O efeito da temperatura de calcinação do óxido misto de zinco e titânio dopado com prata foi avaliado na produção de hidrogênio a partir da fotólise catalítica da água sendo verificado que o aumento desta (de 500 a 750°C) resultava em redução da atividade do material, especialmente devido à redução da área específica observada e pela formação da fase rutilo da titânia, em temperaturas superiores a 600°C (ONSURATOOM *et al.*, 2011). Por outro lado, no trabalho que avaliou um catalisador misto de sulfetos metálicos na fotólise catalítica da água foi verificado que o emprego do tratamento térmico aumentou a cristalinidade do material, resultando em aumento significativo da produção de hidrogênio (HONG *et al.*, 2014).

Tanto as propriedades físico-químicas quanto as variáveis de síntese dos fotocatalisadores estão relacionadas intimamente entre si, sendo comum a observação de efeitos simultâneos destas variáveis na produção de hidrogênio. No caso da síntese do fotocatalisador NiO/Cd₂Ta₂O₇, a temperatura de calcinação do material e o percentual de NiO - avaliados entre 700°C e 1000°C e entre 0 e 1% em massa, respectivamente - apresentaram efeitos positivos na produção de hidrogênio até atingir um máximo (900°C e 0,2%). A partir desse ponto o aumento destas variáveis causou queda na taxa de formação do gás (YANG *et al.*, 2013).

2.2.2 Catalisadores empregados

A relação de catalisadores empregados no processo de decomposição da água é muito extensa. Há uma série de materiais que possuem atividade fotocatalítica na produção de hidrogênio reportados na literatura (MATSUOKA *et al.*, 2007). A adequação da energia de *band gap* do fotocatalisador é o primeiro requisito para a sua aplicação no processo. As posições das bandas de condução e valência de alguns semicondutores tradicionais em relação ao potencial de oxirredução da água são apresentadas na Figura 8. Contudo, há que se considerar que a combinação de semicondutores e a incorporação de cocatalisadores, além de variações nas técnicas de síntese, podem alterar significativamente a energia de *band gap* dos materiais e, conseqüentemente, seu potencial de aplicação na fotólise catalítica. Dessa forma, a lista de possibilidades de catalisadores para a produção de hidrogênio a partir da água é praticamente infinita.

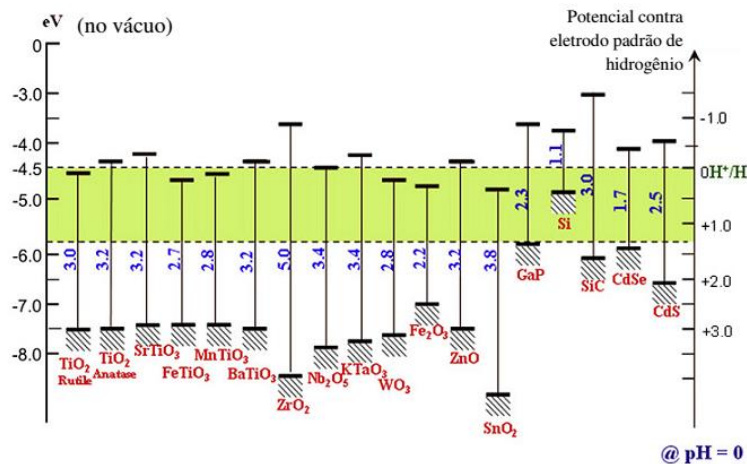


Figura 8 – Posição das bandas e energia de *band gap* de semicondutores tradicionais em relação ao potencial de oxirredução da água. (Adaptado de JING *et al.*, 2010)

De acordo com MAEDA e DOMEN (2010), especialmente entre 2000 e 2005, grande número de materiais foram considerados como ativos em presença de luz visível para a produção de hidrogênio e oxigênio a partir da água, alguns sem a necessidade do emprego de reagentes de sacrifício. Já entre 2005 e 2010 ocorreu progresso significativo no desenvolvimento de cocatalisadores e na elucidação dos mecanismos da reação de fotólise da água. Porém, segundo ISMAIL e BAHNEMANN (2014), apesar da gama de catalisadores com atividade reconhecida nesse processo, muitos fatores relacionados tanto ao mecanismo da reação quanto ao efeito de variáveis de preparação dos materiais permanecem um tanto inexplorados e, de acordo com GUPTA (2017) um catalisador ideal para o processo ainda está sendo desenvolvido.

Dentre os diversos catalisadores utilizados recorrentemente na decomposição fotocatalítica da água, é possível destacar o sulfeto de cádmio e o dióxido de titânio. CdS é muito estudado devido ao seu potencial de *band gap* adequado para excitação sob luz visível e por sua estrutura eletrônica ser compatível com a fotólise da água (JING *et al.*, 2010). Porém CdS apresenta baixa atividade fotocatalítica e fotocorrosão na produção de hidrogênio (XU e CAO, 2015). Por essa razão, várias estratégias têm sido empregadas para melhorar a atividade e estabilidade do sulfeto de cádmio, como catalisadores com heterojunções ou soluções sólidas (XU e CAO, 2015), ou suportados (LUNAWAT *et al.*, 2008; ZHOU *et al.*, 2014) e cocatalisadores (WANG *et al.*, 2015a; YANG *et al.*, 2017).

O dióxido de titânio é um catalisador amplamente utilizado na fotocatalise, tanto em aplicações ambientais quanto de produção de energia (NAKATA e FUJISHIMA, 2012). Na fotólise da água, a titânia tem sido o material catalítico mais estudado (GANNORUWA *et al.*, 2014; GUPTA, 2017). Algumas propriedades, como a estabilidade química e térmica, a não

toxicidade e o baixo custo do dióxido de titânio contribuem para a sua larga utilização (DHOLAM *et al.*, 2011; KORZHAK *et al.*, 2008; WU *et al.*, 2015). No entanto, o TiO_2 não é ativo sob luz visível, devido ao seu largo potencial de *band gap*, fato que limita a sua eficiência como fotocatalisador na produção de hidrogênio sob luz solar (LIN *et al.*, 2013). Por outro lado, como a banda de absorção máxima de luz da titânia é posicionada no limite entre os comprimentos de onda das regiões ultravioleta e visível, qualquer deslocamento pequeno dessa banda no sentido de comprimentos de onda maiores causa forte aumento na eficiência fotocatalítica do material (HALDORAI *et al.*, 2015).

Devido à grande variedade de condições experimentais, além dos diversos catalisadores empregados, surgiu a necessidade de um resumo das principais referências sobre o assunto. As Tabelas 1, 2 e 3 apresentam esse resumo. Os trabalhos foram divididos de acordo com a fonte de radiação utilizada: ultravioleta, visível e ultravioleta-visível.

Sob radiação ultravioleta, Tabela 1, os sistemas fotocatalíticos são diferentes, além das unidades em que a produção de hidrogênio é relatada, o que dificulta a comparação direta dos trabalhos. Nesse sentido, há resultados indicando velocidades de produção de H_2 inferiores a $10 \mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ até superiores a $16 \text{mmol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$, fato que é bastante razoável considerando, principalmente, a diversidade de fontes de radiação empregadas.

Dentre os trabalhos listados na Tabela 1, a fotólise catalítica da água sobre Pd/TiO_2 estudada por WU e colaboradores (2015) apresenta a maior velocidade de produção de hidrogênio sob radiação ultravioleta. Neste sistema 1 % em massa de paládio foi incorporado sobre nanofibras de dióxido de titânio e então exposto à luz emitida por seis lâmpadas UVB, cada uma com 8 W de potência. Além da boa atividade fotocatalítica da titânia, atribuída à mistura das fases anatase e rutilo, o estado químico do paládio e a interação entre as nanopartículas de metal e do dióxido são considerados os principais fatores que justificam a elevada produção de hidrogênio.

A mistura de fases anatase e rutilo da titânia também foi analisada no trabalho. Onde foi registrada a segunda maior produção de hidrogênio dentre os casos relacionados na tabela. Os autores (BASHIR *et al.*, 2015) submeteram nanopartículas de TiO_2 anatase a tratamento térmico em temperaturas entre 720°C e 800°C e mensuraram o percentual de fase rutilo formada. Para os testes de produção fotocatalítica de hidrogênio 1% em massa de Pt foi impregnado nas amostras de dióxido. Foi verificado que a maior velocidade de produção de H_2 era obtida com percentual de rutilo de 10-30%.

Tabela 1 – Catalisadores empregados na fotólise da água sob luz ultravioleta e produção de hidrogênio observada.

Catalisador	Produção de hidrogênio*	Condições operacionais**	Referência
Cu ₂ O	0,133 mmol.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹	λ = 254 nm (4,4 mW cm ⁻²) 0,5 g _{cat} L ⁻¹ (200 mL) glicose (0,15 M)	LUÉVANO-HIPÓLITO <i>et al.</i> (2017)
Pt/TiO ₂	~0,11 μmol.cm ⁻³ .h ⁻¹ (~0,11 mmol.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹)	Luz Negra (15 W) 1 g _{cat} L ⁻¹ (2,65 L) etanol (2 v%)	GUAYAQUIL-SOSA <i>et al.</i> (2017)
TiO ₂ -ZnO	1,31 mmol.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹	Hg λ = 254 nm (450 W; 2,2 mW cm ⁻²) 1 g _{cat} L ⁻¹ (800 mL) etanol (50 v%)	AL-MAYMAN <i>et al.</i> (2017)
Au-Pd/TiO ₂	4,99 mmol.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹	λ = 254 nm (2,2 mW cm ⁻²) 0,5 g _{cat} L ⁻¹ (200 mL) metanol (11 v%)	BARRIOS <i>et al.</i> (2016)
Au/TiO ₂	7,36 mmol.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹	Hg λ = 254 nm (4,4 mW cm ⁻²) 0,25 g _{cat} L ⁻¹ (200 mL) etanol (50 v%)	HINOJOSA-REYES <i>et al.</i> (2016)
Pt/TiO ₂	~8,4 μmol.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹	Hg (100 W; 2,2 mW cm ⁻²) 1,25 g _{cat} L ⁻¹ (20 mL) etanol (5 v%)	BASHIR <i>et al.</i> (2015)
Pd/TiO ₂	16,2 mmol.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹	λ = 312 nm (8 W) [x6] 5 mg _{cat} L ⁻¹ (2 L) etanol (50 v%)	WU <i>et al.</i> (2015)
Pt/TiO ₂ /CA	7,49 mmol.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹	Hg (250 W) 0,5 g _{cat} L ⁻¹ (300 mL) metanol (10 v%)	HAKAMIZADEH <i>et al.</i> (2014)
RuO ₂ - Zr/Na ₂ Ti ₆ O ₁₃	0,265 mmol.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹	Hg (400 W) 3,3 g _{cat} L ⁻¹ (300 mL) sem reagente de sacrifício	VÁZQUEZ-CUCHILLO <i>et al.</i> (2013)
Pt/Cr ₂ O ₃ - Bi _{0,5} Sm _{0,5} VO ₄	0,19 mmol.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹	Xe (500 W) 2,5 g _{cat} L ⁻¹ (80 mL) sem reagente de sacrifício	WANG <i>et al.</i> (2012)
Ag/TiO ₂ -ZrO ₂	4,16 cm ³ .g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹	Hg λ = 254 nm (11 W) [x16] (total = 2,3 mW cm ⁻²) 1 g _{cat} L ⁻¹ (200 mL) metanol (50 v%)	ONSURATOOM <i>et al.</i> (2011)
Pt/Nb ₂ O ₅	4,65 mmol.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹	Halógena λ = 360 nm (400 W; 150 mW cm ⁻²) 0,36 g _{cat} L ⁻¹ (550 mL) metanol (20 v%)	LIN <i>et al.</i> (2011)
Pt/ZrW ₂ O ₆	46,8 μmol.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹	Hg-Xe (300 W) 6,25 g _{cat} L ⁻¹ (80 mL) metanol (10 v%)	JIANG <i>et al.</i> (2010)
RuO ₂ / La:NaTaO ₃	4,11 mmol.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹	Hg (400 W) 3,3 g _{cat} L ⁻¹ (300 mL) sem reagente de sacrifício	TORRES-MARTÍNEZ <i>et al.</i> (2010)

* Quando as informações fornecidas permitiram, as unidades de produção de H₂ foram adaptadas para facilitar a comparação dos resultados.

** As condições são apresentadas na seguinte ordem: Fonte de radiação (potência da fonte); concentração de catalisador (volume de solução); Reagente de sacrifício (concentração do reagente).

A combinação de carvão ativado (CA), como suporte poroso, e de platina (0,75% em massa), como cocatalisador, com dióxido de titânio é outro exemplo de sistema em que elevada produção de hidrogênio foi obtida (HAKAMIZADEH *et al.*, 2014). Os resultados

obtidos com este material composto foram aproximadamente 75 vezes superiores àqueles observados com o emprego do fotocatalisador comercial de titânia (P25), no mesmo sistema de reação. Produção de hidrogênio similar foi reportada por HINOJOSA-REYES e colaboradores (2016) utilizando um catalisador de nanopartículas de ouro (2% Au em massa) sobre dióxido de titânio.

Resultados semelhantes de produção de hidrogênio ($4\sim 5 \text{ mmol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$) foram observados em três trabalhos distintos (BARRIOS *et al.*, 2016; LIN *et al.*, 2011; TORRES-MARTÍNEZ *et al.*, 2010). Pentóxido de nióbio mesoporoso foi impregnado com 1%, em massa, de platina como cocatalisador e aplicado na fotólise da água em presença de metanol (LIN *et al.*, 2011). Os autores avaliaram o efeito da temperatura de calcinação da nióbia mesoporosa, concluindo que o aumento da temperatura diminuiu o *band gap* do material, diminuiu a área específica, aumentou a cristalinidade e diminuiu a taxa de produção de hidrogênio. No trabalho publicado por TORRES-MARTÍNEZ e colaboradores (2010), 1% em massa de Ru foi incorporado ao composto de La:NaTaO_3 , conferindo uma energia de *band gap* de 4 eV ao fotocatalisador e possibilitando um aumento de quase 25 vezes na atividade catalítica. No terceiro caso o efeito sinérgico dos dois cocatalisadores metálicos, ouro e paládio, foi indicado como responsável pela elevada produção de hidrogênio obtida em sistema sob radiação ultravioleta e com adição de metanol ao meio de reação (BARRIOS *et al.*, 2016).

Observando os catalisadores listados na Tabela 1, destaca-se a configuração metal/ TiO_2 (BARRIOS *et al.*, 2016; BASHIR *et al.*, 2015; GUAYAQUIL-SOSA *et al.*, 2017; HINOJOSA-REYES *et al.*, 2016; WU *et al.*, 2015) como a mais utilizada, especialmente a partir de 2014. Como principais cocatalisadores metálicos à titânia três metais nobres: platina, paládio e ouro.

Na Tabela 2 encontram-se relacionados os trabalhos em que a produção de hidrogênio por fotólise catalítica da água é realizada sob radiação com comprimentos de onda na região do visível. Quanto aos catalisadores empregados, pode-se observar a recorrência de sulfetos, principalmente de cádmio, devido ao potencial de *band gap* estreito destes materiais, embora o dióxido de titânio também seja recorrente. Técnicas de dopagem (LIN *et al.*, 2013; LIU e SYU, 2012) e impregnação de cocatalisadores metálicos (WANG *et al.*, 2015a) também podem ser encontradas nestes trabalhos, em geral, com o intuito de deslocar a banda de absorção dos catalisadores para comprimentos de onda maiores ou retardar a recombinação do par elétron/lacuna.

Tabela 2 – Catalisadores empregados na fotólise da água sob luz visível e produção de hidrogênio observada.

Catalisador	Produção de hidrogênio*	Condições operacionais**	Referência
MnWO ₄	17,4 $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$	Hg (250 W) 1 $\text{g}_{\text{cat}} \text{L}^{-1}$ (200 mL) metanol (2 v%)	LÓPEZ <i>et al.</i> (2016)
Pt-Au/C ₃ N ₄	208 $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$	Xe (300 W) 1 $\text{g}_{\text{cat}} \text{L}^{-1}$ (80 mL) TEA (6,25 v%)	LIANG <i>et al.</i> (2015)
MoS ₂ /CdS	4 $\text{mmol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$	Xe (300 W) 1 $\text{g}_{\text{cat}} \text{L}^{-1}$ (100 mL) ácido láctico (10 v%)	XU e CAO (2015)
Ni/CdS	25,85 $\text{mmol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$	Xe (300 W) 2 $\text{g}_{\text{cat}} \text{L}^{-1}$ (50 mL) (NH ₄) ₂ SO ₃ (1 M)	WANG <i>et al.</i> (2015a)
Cd _{0,5} Zn _{0,5} S/ g-C ₃ N ₄	20,8 mL.h^{-1} (9,3 $\text{mmol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$)	Xe (NI) 0,53 $\text{g}_{\text{cat}} \text{L}^{-1}$ (190 mL) Na ₂ S (0,35 M) e Na ₂ SO ₃ (0,25 M)	WANG <i>et al.</i> (2015d)
Fe ₂ O ₃ /ZnO/ TiO ₂	7,2 $\text{mL.mg}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$	Hg (2000 W) NI (NI) [50 mg_{cat}] metanol (50 v%)	BARAKAT <i>et al.</i> (2014)
Zn _{0,5} Cd _{0,5} S	1,02 $\text{mmol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$	Halógena 400< λ <1000 nm (300 W) 1 $\text{g}_{\text{cat}} \text{L}^{-1}$ (1 L) Na ₂ S (0,25 M) e K ₂ SO ₃ (0,35 M)	CHAN <i>et al.</i> (2014)
(Si/Fe)-TiO ₂	~300 $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$	Xe (500 W) 0,67 $\text{g}_{\text{cat}} \text{L}^{-1}$ (600 mL) etanol (10 v%)	LIN <i>et al.</i> (2013)
Fe-Ni/TiO ₂	0,36 $\text{mmol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$	Xe (500 W; 103,9 mW cm^{-2}) 0,67 $\text{g}_{\text{cat}} \text{L}^{-1}$ (600 mL) etanol (10 v%)	SUN <i>et al.</i> (2012)
N/TiO ₂	14,9 $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$	Xe (450 W) 1,3 $\text{g}_{\text{cat}} \text{L}^{-1}$ (155 mL) metanol (~25 v%)	LIU e SYU (2012)
Pt/TiO ₂	~0,77 $\text{mmol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$	Halógena (150 W) 0,7 $\text{g}_{\text{cat}} \text{L}^{-1}$ (1 L) metanol (10 v%)	D'ELIA <i>et al.</i> (2011)
Pd-TiInON	~73 $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$	Fluorescente (8 W) [x8] 2 $\text{g}_{\text{cat}} \text{L}^{-1}$ (25 mL) metanol (20 v%)	SASIKALA <i>et al.</i> (2010)
CdS/TiO ₂	2,7 $\text{mmol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$	Xe (300 W) 0,5 $\text{g}_{\text{cat}} \text{L}^{-1}$ (300 mL) Na ₂ S (0,25 M) e Na ₂ SO ₃ (0,35 M)	LI <i>et al.</i> (2010)

* Quando as informações fornecidas permitiram, as unidades de produção de H₂ foram adaptadas para facilitar a comparação dos resultados.

** As condições são apresentadas na seguinte ordem: Fonte de radiação (potência da fonte); concentração de catalisador (volume de solução); Reagente de sacrifício (concentração do reagente). NI (dado não informado).

Dentre os sistemas fotocatalíticos listados na Tabela 2, aquele em que o catalisador era composto por nanopartículas de níquel depositadas em nanotubos de sulfeto de cádmio apresentou a produção de hidrogênio mais elevada. Os autores atribuíram os resultados à alta cristalinidade dos nanotubos e à boa dispersão das partículas de níquel, que consistiram em 4% da massa do catalisador (WANG *et al.*, 2015a). A estabilidade do fotocatalisador foi confirmada em teste com quatro períodos de reação sucessivos.

Em outro sistema, que apresentou produção de hidrogênio elevada, foi empregada uma combinação de sulfeto de cádmio e zinco (CZS), com nitreto de carbono grafítico (CN) como suporte poroso (WANG *et al.*, 2015d). Considerando um volume molar de 22400 mL.mol⁻¹ de hidrogênio, a taxa de produção do gás obtida utilizando catalisador com razão de CZS_{0,2}:CN_{0,8} foi de aproximadamente 9,3 mmol.g_{cat}⁻¹.h⁻¹. Foi identificada pelos autores heterojunção do tipo II nas bandas de condução e valência do material, dessa forma a estabilidade das espécies carregadas, e, conseqüentemente, o aumento da atividade catalítica, foi garantida pelo rápido deslocamento das lacunas fotogeradas do sulfeto para o nitreto.

Mais dois sistemas possuem destaque quanto à produção de hidrogênio obtida, sendo que ambos incluem sulfeto de cádmio em sua constituição. No primeiro caso, a alta dispersão do sulfeto de molibdênio (0,2% em massa) nas partículas de sulfeto de cádmio possibilitou um resultado 17 vezes superior ao obtido empregando apenas CdS nas mesmas condições reacionais (XU e CAO, 2015). No segundo caso, nanopartículas de sulfeto de cádmio (13,44% em massa) foram incorporadas em nanotubos de dióxido de titânio, combinando dois dos materiais mais utilizados na fotólise catalítica da água e aumentando significativamente a produção de hidrogênio observada (LI *et al.*, 2010).

Apesar da predominância do emprego de sulfetos, sistemas sem a utilização destes compostos foram reportados sob radiação visível. SASIKALA e colaboradores (2010) realizaram a dopagem de TiO₂ com índio e nitrogênio e combinaram esta técnica com o uso de paládio (2 % em massa) como cocatalisador metálico. Este trabalho é especialmente interessante pela fonte de radiação empregada: oito lâmpadas fluorescentes de 36 W. O dióxido de titânio foi utilizado ainda em forma de nanopartículas dopadas com ferro (5 % em massa) e níquel (4 % em massa) (SUN *et al.*, 2012) e como nanofibras com óxidos de ferro (5 %) e de zinco (5 %) incorporados (BARAKAT *et al.*, 2014). Esses metais em particular - ferro, níquel e zinco - por sua vez, possuem especial destaque em sistemas fotocatalíticos sob luz visível, sendo mais recorrentes até que os metais nobres.

Na Tabela 3 são listados sistemas fotocatalíticos para produção de hidrogênio sob radiação combinada ultravioleta e visível. Nos trabalhos listados o dióxido de titânio, como semicondutor, e a platina, como cocatalisador, são os materiais utilizados com maior frequência.

Sob radiação combinada UV-Visível a maior produção de hidrogênio, dentre os trabalhos listados na Tabela 3, foi apresentada recentemente por VELÁZQUEZ e colaboradores (2017). A síntese do catalisador Pt/TiO₂ utilizada consistiu na fotodeposição de platina, 2 % em massa, em nanopartículas de titânia comercial. A elevada taxa de produção de

hidrogênio, $38 \text{ mmol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$, foi obtida em experimentos a $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Catalisador composto por platina incorporada em titânia foi avaliado neste mesmo ano por QIU e colaboradores (2017), da mesma forma com alta produção de hidrogênio. Estes autores avaliaram ainda o efeito da temperatura de calcinação do dióxido e a combinação das fases anatase e rutilo, concluindo que a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ o material mais ativo era obtido.

Tabela 3 – Catalisadores empregados na fotólise da água sob luz ultravioleta e visível e produção de hidrogênio observada.

Catalisador	Produção de hidrogênio*	Condições operacionais**	Referência
Pt/TiO ₂	$10,26 \text{ mmol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$	Xe (350 W) $0,5 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ L}^{-1}$ (200 mL) glicerol (10 v%)	QIU <i>et al.</i> (2017)
Pt/TiO ₂	$38 \text{ mmol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$	Hg (300 W) $1 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ L}^{-1}$ (200 mL) metanol (25 v%)	VELÁZQUEZ <i>et al.</i> (2017)
CsTaWO ₆ /Au/g-C ₃ N ₄	$9,16 \text{ } \mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$	Xe (300 W) $0,5 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ L}^{-1}$ (100 mL) metanol (20 v%)	LANG <i>et al.</i> (2015)
Pt/GeS ₂	$0,14 \text{ mmol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$	Xe (300 W) $1 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ L}^{-1}$ (60 mL) Na ₂ S (0,1 M) e K ₂ SO ₃ (0,1 M)	WANG <i>et al.</i> (2015c)
CuO/TiO ₂	$6 \text{ mmol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$	Xe (300 W) $0,2 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ L}^{-1}$ (50 mL) metanol (20 v%)	LI <i>et al.</i> (2015)
Pt/C/TiO ₂	$8,7 \text{ mmol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$	Hg (450 W) $0,5 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ L}^{-1}$ (100 mL) Na ₂ S (0,1 M) e Na ₂ SO ₃ (0,05 M)	HALDORAI <i>et al.</i> (2015)
CuO/TiO ₂ -GR	$2,90 \text{ mmol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$	Xe (500 W) NI (450 mL) metanol (10 v%)	WANG <i>et al.</i> (2013a)
Pt/TiO ₂	$13,5 \text{ } \mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$	Simulador solar (450 W) $1,3 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ L}^{-1}$ (60 mL) sem reagente de sacrifício	DASKALAKI <i>et al.</i> (2011)
TiN/In ₂ O ₃	$1,3 \text{ mmol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$	Hg (450 W) $\sim 1 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ L}^{-1}$ (345 mL) etanol (20 v%)	KUO e KLABUNDE (2011)
RuO ₂ / (ZnO) ₁ - (CdS) ₂	$6,18 \text{ mmol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$	Simulador solar Xe (300 W) $0,67 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ L}^{-1}$ (300 mL) Na ₂ S (0,1 M) e Na ₂ SO ₃ (0,1 M)	WANG <i>et al.</i> (2010)
CuO/TiO ₂	$\sim 9 \text{ mL.min}^{-1}$ (16 $\text{mmol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$)	Hg (400 W) $1 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ L}^{-1}$ (reator de 1,35 L) metanol (10 v%)	XU <i>et al.</i> (2010)

* Quando as informações fornecidas permitiram, as unidades de produção de H₂ foram adaptadas para facilitar a comparação dos resultados.

** As condições são apresentadas na seguinte ordem: Fonte de radiação (potência da fonte); concentração de catalisador (volume de solução); Reagente de sacrifício (concentração do reagente). NI (dado não informado).

O trabalho que apresentou a segunda maior produção de hidrogênio, dentre os listados na Tabela 3, foi aquele em que cobre foi incorporado em dióxido de titânio (XU *et al.*, 2010). A produção de hidrogênio observada foi de $16 \text{ mmol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$, de acordo com o gráfico

apresentado no trabalho e fazendo a conversão das unidades, para efeito de comparação. Neste caso, as amostras foram sintetizadas por diferentes métodos e foram caracterizadas pela boa dispersão do CuO e excelente capacidade de absorção de luz. Segundo os autores, ainda, o estado químico e o percentual de cobre foram dois dos principais fatores que afetaram a produção de hidrogênio. No trabalho publicado por LI e colaboradores (2015), titânio e cobre também foram combinados e proporcionaram bons resultados.

O composto ternário de nanopartículas de platina (1,5 % em massa) e nanotubos de carbono (5 % em massa) suportados em dióxido de titânio também apresentou elevada produção de hidrogênio em sistema fotocatalítico (HALDORAI *et al.*, 2015). De acordo com o mecanismo proposto, sob luz visível, os elétrons fotoinduzidos nos nanotubos de carbono são facilmente transferidos para a banda de condução da titânia, e dali para as partículas de platina, que atuam como sítios de redução para a produção de hidrogênio. Esse processo ocorre simultaneamente à geração de espécies carregadas na titânia, devido à absorção de luz ultravioleta. Dessa forma, o catalisador foi preparado para que se utilizasse de maneira eficiente as duas faixas de radiação emitidas pela fonte.

A comparação das Tabelas 1, 2 e 3 ressalta a quantidade de fatores envolvidos no processo fotocatalítico. A produção de hidrogênio claramente não é afetada apenas pelo tipo de catalisador utilizado, visto que em mais de um caso o mesmo material é empregado por diferentes autores e resultados muito distintos são obtidos. Ficam evidentes, comparando as três tabelas, que fatores como as técnicas de síntese e as condições de reação possuem muita importância na definição da atividade do catalisador. Por essa razão não é possível afirmar com propriedade quais os materiais ou sistemas são efetivamente os mais eficientes. No entanto, a observação dos resultados listados nestas tabelas pode fornecer informações muito relevantes no desenvolvimento de um processo fotocatalítico para a produção de hidrogênio.

2.2.3 Zeólitas e sílicas mesoporosas na formulação dos fotocatalisadores

Zeólitas são materiais que podem ser empregados como suporte de fotocatalisadores com boas perspectivas. Características como a elevada estabilidade em condições ambientais (WANG *et al.*, 2017b), devido à sua estrutura cristalina de aluminossilicato, além da porosidade estrutural, conferem a estes materiais propriedades interessantes para esta aplicação (HWANG *et al.*, 2000). A incorporação de semicondutores em matrizes zeolíticas pode auxiliar na superação de algumas limitações do processo de produção de hidrogênio por fotólise catalítica da água. As vantagens do emprego de zeólitas incluem a presença de canais

e cavidades de dimensões adequadas para a deposição de cocatalisadores que podem aumentar a reatividade fotocatalítica, além da existência de espaços na rede cristalina que melhoram a dispersão de espécies, em um efeito de solvente, e do perfil de receptores e doadores de elétrons (CHATTI *et al.*, 2010; CHICA, 2013; RAYALU *et al.*, 2007).

Nesse sentido, a elevada dispersão da fase ativa obtida quando esta é suportada em materiais como zeólitas ou peneiras moleculares possibilita significativo aumento de sua atividade catalítica (LIU e WANG, 2002). As propriedades de doador e receptor de elétrons das zeólitas também são importantes vantagens de sua aplicação na formulação de catalisadores para esse processo, pois a matriz atua na separação das espécies carregadas, auxiliando no controle da reação de recombinação do par elétron/lacuna (RAYALU *et al.*, 2007). Outra vantagem interessante do emprego de zeólitas é sua capacidade de troca iônica, que possibilita a incorporação de íons de metais de transição, que, por sua vez, possuem importantes propriedades fotocatalíticas devido à presença de orbitais d livres (DUBEY *et al.*, 2008). No entanto, as propriedades físico-químicas das zeólitas, como estrutura cristalina, razão molar Si/Al e acidez e basicidade, causam efeitos diversos na atividade dos catalisadores para a produção de hidrogênio, devendo ser avaliadas com atenção no desenvolvimento de materiais mais ativos para este processo (CHATTI *et al.*, 2010).

Em um dos primeiros trabalhos a apresentar o emprego de zeólitas como suportes em fotocatalisadores (FOX e PETTIT, 1989) os autores concluíram que estes materiais eram efetivos na obtenção de hidrogênio por fotólise catalítica da água. Além disso, os autores ainda apontaram, de acordo com os testes realizados com CdS impregnado em zeólitas Y, LZ-Y52 e 13X, que a adição de reagentes de sacrifício ao meio reacional era necessária à produção de hidrogênio e que a incorporação de cocatalisadores, Pt e ZnS, resultava em melhoria da atividade catalítica. Anteriormente, zeólita Y contendo prata foi utilizada para a quebra da molécula de água (JACOBS *et al.*, 1977). Os testes foram realizados sob luz solar e o processo foi descrito pela produção de oxigênio na presença da radiação juntamente com a dessorção das moléculas de hidrogênio após um posterior aquecimento do catalisador. Nesta mesma época, titânio foi incorporado em zeólitas 3A, 4A e 5A para a fotólise de água sob luz visível (KHAN *et al.*, 1983). Os autores observaram que a produção de hidrogênio era lenta e inconstante, e um dos fatores atribuídos a esses resultados foi a falta de agitação do meio reacional.

Diferentes semicondutores têm sido suportados em diversas matrizes zeolíticas ou sílicas mesoporosas e aplicados na reação de fotólise catalítica da água para a produção de hidrogênio. Nesta aplicação as sílicas mesoporosas possuem vantagens similares àquelas

associadas às zeólitas como suporte, por essa razão trabalhos em que estas foram aplicadas foram incluídos nesta revisão. Alguns dos exemplos encontrados na literatura estão agrupados na Tabela 4. A fase ativa que se destaca é o dióxido de titânio, de forma não surpreendente, pois é o material mais empregado historicamente em fotocatalise. Contudo, outros semicondutores já foram utilizados na produção de hidrogênio com suportes porosos. Os tipos de zeólitas e sílicas mesoporosas citadas na literatura incluem SSZ-13, MCM-48, MCM-41, ZSM-5, MCF, Beta, Y e SBA-16. Os suportes mais empregados são a zeólita Y e as peneiras moleculares MCM-41 e MCM-48.

Tabela 4 – Catalisadores com zeólitas ou sílicas mesoporosas em sua formulação empregados na fotólise da água e produção de hidrogênio observada.

Catalisador	Produção de hidrogênio*	Condições operacionais**	Referência
Pt-TiO ₂ /SSZ-13	1,3 mmol.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹	UV-Visível; Xe (300 W); 1 g _{cat} L ⁻¹ (100 mL); etanol (10 v%)	WANG <i>et al.</i> (2017b)
CdS-Ti-MCM-48	2,7 mmol.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹	Visível; Xe (300 W); 2 g _{cat} L ⁻¹ (20 mL); etanol (50 v%)	PENG <i>et al.</i> (2016)
Pt-Ti-MCM-41	80,8 μmol.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹	Visível; Xe (300 W); 0,5 g _{cat} L ⁻¹ (200 mL); TEA (10 v%)	SHEN <i>et al.</i> (2016)
Pt-TiO ₂ /ZSM-5	10 mmol.g _{TiO2} ⁻¹ .h ⁻¹	UV-Visível; Xe (300 W); 0,5 g _{cat} L ⁻¹ (200 mL); metanol (10 v%)	JIANG <i>et al.</i> (2016)
Cu ₂ O/MCF	34,5 μmol.g _{Cu2O} ⁻¹ .h ⁻¹	UV-Visível; Xe (150 W); 1 g _{Cu2O} L ⁻¹ (25 mL); metanol (50 v%)	WANG <i>et al.</i> (2016)
Pd/Ti-MCM-48	0,56 mmol.g _{TiO2} ⁻¹ .h ⁻¹	UV-Visível; Xe (300 W); 1 g _{cat} L ⁻¹ (2 mL); metanol (20 v%)	PENG <i>et al.</i> (2015)
Pt-CdS/mBeta	3,1 mmol.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹	UV-Visível; Xe (500 W); 0,45 g _{cat} L ⁻¹ (220 mL); etanol (~10 v%)	ZHOU <i>et al.</i> (2014)
Co-HPA-TiO ₂ /Na-Y	0,251 mmol.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹	Visível; Hg (100 W); NI (1 L); etanol (~5 v%)	NAJAFABADI e TAGHIPOUR, (2014)
Cd _{0,8} Zn _{0,2} S/SBA-16	1,4 mmol.g _{Cd} ⁻¹ .h ⁻¹	Visível; Xe (350 W); 1 g _{cat} L ⁻¹ (200 mL); Na ₂ S (0,35 M) e Na ₂ SO ₃ (0,25 M)	MACÍAS-SÁNCHEZ <i>et al.</i> (2013)
CdS/Ti-MCM-41	47,1 μmol.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹	Visível; Xe (300 W); 0,87 g _{cat} L ⁻¹ (230 mL); TEA (20 v%)	LIU <i>et al.</i> (2012)
Pt-CdS-TiO ₂ /Y	0,236 mmol.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹	UV-Visível; Hg-Xe (200 W); 1,67 g _{cat} L ⁻¹ (30 mL); Na ₂ S (0,1 M), Na ₂ SO ₃ (0,5 M) e NaOH (1 M)	WHITE e DUTTA (2011)
Ti-MCM-48	12,7 mmol.g _{Ti} ⁻¹ .h ⁻¹	UV; Xe (500 W); 1 g _{cat} L ⁻¹ (2 mL); metanol (20 v%)	ZHAO <i>et al.</i> (2010)
Ce/MCM-41	1,4 mmol.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹	UV; Hg (400 W); 1 g _{cat} L ⁻¹ (50 mL); sem reagente de sacrifício	REDDY <i>et al.</i> (2009)
CdS/Y	33 μmol.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹	Visível; Hg-Xe (500 W); 4 g _{cat} L ⁻¹ (50 mL); etanol (50 v%)	RYU <i>et al.</i> (2007)

* Quando as informações fornecidas permitiram, as unidades de produção de H₂ foram adaptadas para facilitar a comparação dos resultados.

** As condições são apresentadas na seguinte ordem: Fonte de radiação (potência da fonte); concentração de catalisador (volume de solução); Reagente de sacrifício (concentração do reagente). NI (dado não informado).

O sulfeto de cádmio é uma das fases ativas mais recorrentes na decomposição fotocatalítica da água utilizando suportes porosos. A incorporação de sulfeto de cádmio em diferentes suportes zeolíticos foi avaliada na fotólise da água sob luz visível (RYU *et al.*, 2007). Foi verificado que o *band gap* dos materiais aumentava com o aumento do tamanho das cavidades dos suportes, sendo o resultado associado ao tamanho das partículas de CdS. Dessa forma, a atividade fotocatalítica decresceu na ordem zeólita Y > SBA-15 > zeólita L.

Mais recentemente foi verificado o desenvolvimento de fotocatalisadores de sulfeto de cádmio suportado em zeólita beta mesoporosa, com platina como cocatalisador (ZHOU *et al.*, 2014) e suportado em Ti-MCM-48 (PENG *et al.*, 2016). No primeiro caso, dentre as vantagens deste material foram destacados os efeitos da matriz zeolítica, que aumentou a resistência à fotocorrosão do semicondutor, proporcionou elevada dispersão das nanopartículas, que ficaram fortemente adsorvidas em sua superfície, e, ainda, apresentou alto teor de sítios de captura de elétrons. Já PENG e colaboradores (2016) atribuíram a elevada produção de hidrogênio sob luz visível aos teores de CdS e TiO₂ e ao contato entre os aglomerados de ambas as espécies, proporcionado pela disposição dos compostos na matriz mesoporosa.

Além dos casos listados na tabela, encontram-se outros exemplos de sulfeto de cádmio associado a zeólitas na fotólise da água. Pode-se citar a incorporação de clusters de CdS em zeólita Pt-Y, sendo que o metal nobre foi inserido por troca iônica no aluminossilicato (HWANG *et al.*, 2000). Outro exemplo é o fotocatalisador de nanopartículas de sulfeto de cádmio suportadas em ETS-4 (titanossilicato com estrutura porosa) (GUAN *et al.*, 2004). Neste trabalho os autores relacionaram os aumentos de estabilidade e atividade do semicondutor, após a incorporação à matriz porosa, ao aumento da área de contato da fase ativa com a solução. Há ainda a combinação de CdS e platina como cocatalisador suportados em SBA-15 (LUNAWAT *et al.*, 2008), através da qual foi concluído que a dispersão e o tamanho das partículas da fase ativa, assim como o teor desta no suporte, possuem importância significativa na atividade do catalisador.

Outro semicondutor empregado é o dióxido de zircônio. Zircônio foi incorporado à matriz de MCM-41, durante a síntese hidrotérmica do material, com razão Si/Zr igual a 80 (LIU e WANG, 2002). Foi observado um aumento de 2,5 vezes na produção de hidrogênio em relação ao processo em que ZrO₂ mássico era empregado. Esse aumento foi relacionado à dispersão da fase ativa na matriz da sílica mesoporosa e a modificações nas bandas de condução e de valência do dióxido de zircônio após a incorporação na MCM-41.

Além de CdS e ZrO₂, RuO₂ também é utilizado como fase ativa em suporte zeolítico na produção de hidrogênio por fotólise da água. DUTTA e VAIDYALINGAM (2003) avaliaram a atividade catalítica de dióxido de rutênio suportado em zeólita Y. O fotocatalisador suportado, RuO₂-Y, foi comparado com RuO₂ mássico quanto à sua atividade na reação. Constatou-se que o catalisador suportado em zeólita apresentava atividade superior à do óxido na forma mássica e que o emprego do suporte poroso aumentou a estabilidade catalítica do material.

Óxido de cobre pode ser incorporado a suportes porosos para aplicação em fotólise catalítica da água. WANG e colaboradores (2016) usaram suporte de sílica mesoporosa com estrutura de poros tridimensional (MCF) como parte da estratégia para diminuir o tamanho das partículas de Cu₂O e assim modificar a posição da banda de valência do semiconductor, tornando o mesmo ativo no processo de produção fotocatalítica de hidrogênio sob luz UV-Visível.

Óxidos de terras raras também podem ser empregados como fase ativa na formulação de catalisadores com atividade fotocatalítica (REDDY *et al.*, 2009). Céria é um dos óxidos de terras raras mais abundantes e foi empregada na reação de fotólise catalítica da água para a produção de hidrogênio suportada em matrizes porosas. Observou-se que as sílicas mesoporosas, MCM-41 e Al-MCM-41, proporcionavam maiores rendimentos de hidrogênio que as zeólitas microporosas, HY e HZSM-5, com teores de cério ideais em cada catalisador. Estes resultados foram atribuídos à melhor dispersão de maiores teores de cério na superfície dos suportes mesoporosos.

Como verificado na Tabela 4, titânio é um material muito empregado em associação com suportes porosos na produção de hidrogênio por fotólise catalítica da água. Em um dos casos, titânio foi incorporado em MCM-48 por quatro diferentes métodos, variando a etapa e a forma na qual o precursor do Ti era adicionado ao gel de síntese da sílica mesoporosa (ZHAO *et al.*, 2010). Os melhores resultados foram obtidos com as amostras de razão molar Si/Ti = 189 e nas quais o isopropóxido de titânio foi dissolvido em etanol e adicionado ao gel de síntese do suporte após a fonte de silício. A produção de hidrogênio observada com este fotocatalisador foi significativamente elevada (12,7 mmol.g_{Ti}⁻¹.h⁻¹), especialmente quando comparada com o resultado obtido empregando titânia mássica comercial P25 (0,013 mmol.g_{Ti}⁻¹.h⁻¹). Outro exemplo é o emprego de zeólita Na-Y como suporte, com TiO₂ como fase ativa e níquel, cobalto ou ferro como cocatalisador (JEONG *et al.*, 2017). Neste caso o uso de níquel como cocatalisador apresentou a maior atividade sob radiação de fonte de plasma em fase líquida.

O material híbrido Co-HPA-TiO₂/zeólita foi desenvolvido por RAYALU e colaboradores (2007) através da incorporação de cobalto, heteropoliácido (HPA) e dióxido de titânio em matriz de zeólita Y. TiO₂ é a fase ativa do fotocatalisador, o HPA funciona como sensibilizador e como sistema de oxirredução e a zeólita é o suporte e atua como receptor de elétrons em sinergia com o cobalto, o cocatalisador (CHATTI *et al.*, 2010; DUBEY *et al.*, 2007; DUBEY *et al.*, 2008; RAYALU *et al.*, 2007). Apesar de não apresentarem testes experimentais, os autores que empregam esta formulação de fotocatalisador sugerem que outros metais de transição podem ser utilizados em substituição ao cobalto, com funcionalidades semelhantes.

Heteropoliácido (HPA) pode ser empregado na formulação de fotocatalisadores para a produção de hidrogênio a partir da água, pois, através da formação do composto intermediário “heteropoliazul” (HPB), atua como sensibilizador do semicondutor, tornando-o ativo sob luz visível (YOON *et al.*, 2001). O mecanismo desse processo foi descrito por ANANDAN e YOON (2003) e estabelece que sob radiação com comprimento de onda na região do UV, o HPA encapsulado nas cavidades da zeólita é reduzido a HPB. A formação do HPB é induzida pela transferência direta de um elétron da banda de condução do TiO₂ para o HPA no estado fundamental. O HPB absorve radiação com comprimento de onda de 750 nm (região do visível). A espécie HPB excitada doa elétrons para o metal de transição através da estrutura cristalina do suporte zeolítico (CHATTI *et al.*, 2010). Dessa forma, a combinação de TiO₂ e HPA na formulação do fotocatalisador suportado em zeólita possibilita elevar a eficiência quântica do material, visto que viabiliza a utilização de todo o espectro de emissão da luz solar, tanto ultravioleta quanto visível (ANANDAN e YOON, 2003).

No estudo em que sulfeto de cádmio e titânio foram suportados em MCM-41, os melhores resultados foram observados com o material de razão molar Ti/Si igual a 0,02 e 3,68% de CdS. Estes bons resultados foram atribuídos à elevada velocidade de difusão dos compostos e à proteção do sulfeto proporcionada pela matriz mesoporosa (LIU *et al.*, 2012). Utilizando um suporte diferente, zeólita Y, WHITE e DUTTA (2011) também combinaram estes dois semicondutores e ainda incluíram platina como cocatalisador no material empregado na fotólise catalítica da água. No entanto, testes com nanopartículas de catalisador redispersas mostraram que a máxima atividade fotocatalítica era atingida quando o TiO₂ e a Pt estavam em contato direto, o que, no composto ternário proposto, era impedido pelas partículas de CdS.

Ainda utilizando o dióxido de titânio como principal material ativo e platina como cocatalisador, sobre suportes porosos outros trabalhos foram publicados. Platina foi

incorporada em fotocatalisadores de TiO₂/SSZ-13 (chabazita de alto teor de sílica) (WANG *et al.*, 2017b). Foi verificado que o emprego da zeólita SSZ-13 como suporte do TiO₂ aumentou em três vezes a produção de hidrogênio obtida e melhorou significativamente a estabilidade do catalisador em relação ao uso de titânia comercial P25.

A combinação de Pt (2 % em massa) e TiO₂ (10 % em massa) foi reportada ainda por JIANG e colaboradores (2016) sendo suportada em zeólita ZSM-5, sistema no qual elevada produção de hidrogênio foi obtida sob radiação de lâmpada de xenônio. A zeólita ZSM-5 é um aluminosilicato amplamente utilizado em catálise heterogênea devido à sua forte acidez, elevada área específica, estabilidade química e capacidade de troca iônica (JIANG *et al.*, 2016). Esta matriz zeolítica foi também empregada como suporte ao dióxido de titânio em outros processos fotocatalíticos, como a fotorredução do dióxido de carbono (WANG *et al.*, 2015b), a degradação de compostos orgânicos voláteis (JANSSON *et al.*, 2017) e a degradação de corantes em fase líquida (ÖKTE e YILMAZ, 2009a; SHAMS-GHAHFAROKHI e NEZAMZADEH-EJHIEH, 2015).

A platina é o metal empregado com mais frequência como cocatalisador, contudo, o paládio pode ser considerado um excelente substituto, pois possui propriedades químicas similares, além de custar cerca de 20% do valor da Pt e ser 50 vezes mais abundante (WU *et al.*, 2015). A grande afinidade do paládio com o hidrogênio também não pode ser ignorada (SASIKALA *et al.*, 2010), pois esse metal é considerado um excelente adsorvente para o hidrogênio (ADAMS e CHEN, 2011), fato que, no caso do processo fotocatalítico, contribui muito na etapa da reação de redução. Incorporando-se paládio como cocatalisador em dióxido de titânio um significativo aumento na produção fotocatalítica de hidrogênio pode ser alcançado (BARRIOS *et al.*, 2016; PENG *et al.*, 2016; RAEVSKAYA *et al.*, 2017).

No emprego de Pd/Ti-MCM-48, os resultados indicam que a geometria e arquitetura dos poros do suporte são fatores importantes na preparação de materiais ativos (PENG *et al.*, 2015). Elevada produção de hidrogênio foi obtida com o fotocatalisador composto de 0,1 % em massa de Pd e com razão molar Si/Ti igual a três, sendo a rede de poros abertos e interconectados da sílica mesoporosa e a boa dispersão e contato entre as nanopartículas de paládio e titânio apontados como razões para a boa atividade.

Avaliando o efeito do emprego de diferentes zeólitas na formulação de fotocatalisadores, foi sugerido que os elétrons saltassem de um sítio ácido para outro, retardando a recombinação das espécies carregadas (DUBEY *et al.*, 2007). No caso das zeólitas USY (Si/Al = 80) e Beta (Si/Al = 15), o baixo teor de alumínio torna o número de sítios Al³⁺ reduzido, em relação à zeólita Y (Si/Al = 2,5), o que reflete na maior produção de

hidrogênio observada neste último suporte. Ainda em relação ao tipo de zeólita selecionada, observou-se que a produção de hidrogênio era favorecida pela basicidade do suporte, quando eram comparadas quatro matrizes zeolíticas distintas, Na-Y, Na-mordenita, H-Y e H-beta (NAJAFABADI e TAGHIPOUR, 2014).

A escolha da técnica de preparação do fotocatalisador e dos reagentes utilizados também parece afetar significativamente a produção de hidrogênio obtida. O uso da técnica de sol-gel reduziu o rendimento de hidrogênio em aproximadamente 56 % em relação ao material preparado por impregnação de 10 % em massa de titânia com calcinação do precursor orgânico (DUBEY *et al.*, 2008). Nessa mesma linha, NAJAFABADI e TAGHIPOUR (2012) avaliaram o efeito do precursor de cobalto, nitrato ou cloreto, no rendimento de hidrogênio obtido, empregando duas matrizes zeolíticas distintas, Na-Y e Na-mordenita. Na fotólise catalítica da água sob luz visível, os materiais preparados com cloreto de cobalto apresentaram atividade cerca de 30% superior à observada quando o nitrato do metal era empregado. Em ambos os casos não foi realizada calcinação para a remoção do precursor.

2.3 Variáveis de processo

Além da obtenção de catalisadores mais ativos, a compreensão dos efeitos das variáveis operacionais no processo de fotólise da água é fundamental para o desenvolvimento de sistemas com elevada produtividade de hidrogênio. Variáveis como a concentração de catalisador, tipo e teor de reagente de sacrifício, pH do meio e temperatura de reação afetam significativamente a atividade do sistema.

Considera-se que em um processo fotocatalítico a concentração de catalisador é um dos parâmetros físicos principais relacionados à velocidade de reação (HERRMANN, 2010). Estudos cinéticos em fotocatalise normalmente mostram que a taxa de reação aumenta com o aumento da concentração de catalisador até um máximo, que corresponde à total absorção de fótons pelo sistema, e depois decresce lentamente (CURCÓ *et al.*, 2002).

A influência da concentração do catalisador foi avaliada por SPELTINI e colaboradores (2014) com catalisador Pt/TiO₂ em sistema sob radiação UV. A concentração de catalisador no meio foi variada na faixa de 0,5 a 3 g.L⁻¹. O perfil obtido é apresentado na Figura 9. Observou-se que após atingir um valor máximo, a produção de hidrogênio permanecia em um patamar aproximadamente constante. Esse patamar foi atribuído à

saturação da absorção de luz pelo sistema. Perfil similar foi obtido em sistema fotoeletrocatalítico com ZnS como catalisador (BANIASADI *et al.*, 2013). Contudo, os autores consideraram, neste caso, que em concentrações elevadas de catalisador a produção de hidrogênio era afetada pela dificuldade de penetração da luz no meio.

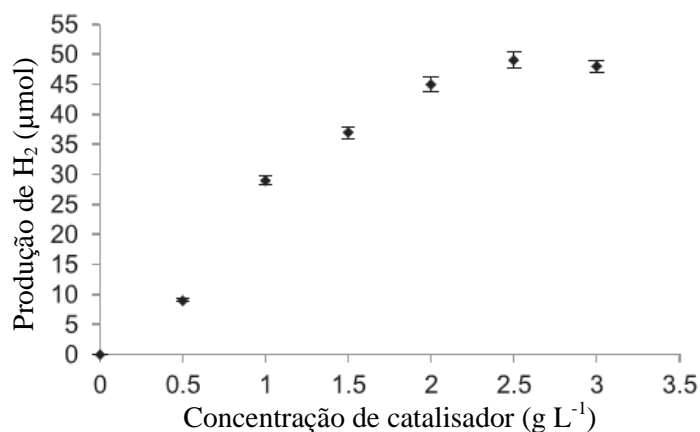


Figura 9 – Efeito da concentração de catalisador na produção de hidrogênio (Adaptado de SPELTINI *et al.*, 2014)

Outra variável operacional importante nesse processo é o teor de reagente de sacrifício utilizado, bem como sua natureza. Os reagentes de sacrifício são compostos adicionados à água com o intuito de retardar a recombinação das espécies carregadas e, assim, melhorar a eficiência do processo fotocatalítico de produção de hidrogênio. Na Tabela 5 são apresentados alguns exemplos de reagentes de sacrifício e as respectivas concentrações em que são utilizados. O emprego de álcoois, como metanol e etanol, assim como de sulfetos e sulfitos pode ser destacado em termos do número de autores que os citam.

A combinação de sulfeto e sulfito de sódio como reagentes de sacrifício é recorrente. Estes compostos são empregados em solução aquosa bastante diluída, em geral menor que 0,5 mol.L⁻¹, muito diferente do que é observado para os álcoois. Mecanismos sugerem que os íons S²⁻ reagem com as lacunas, formando S₂²⁻, e com os íons SO₃²⁻, formando íons S₂O₃²⁻ (CHAN *et al.*, 2014). É proposto ainda que os íons SO₃²⁻ reajam com moléculas de água e lacunas, formando íons SO₄²⁻ e cátions H⁺ (MACÍAS-SÁNCHEZ *et al.*, 2013).

Tabela 5 – Reagentes de sacrifício empregados no processo de fotólise catalítica da água.

Reagente	Concentração	Referência
Metanol	50% (volume)	BARAKAT <i>et al.</i> , 2014; KIM <i>et al.</i> , 2014; ONSURATOOM <i>et al.</i> , 2011
	25% (volume)	LIU e SYU, 2012
	20% (volume)	PENG <i>et al.</i> , 2015; RAVI <i>et al.</i> , 2014; ZHAO <i>et al.</i> , 2010
	17% (volume)	LIN e CHANG, 2010; LIN <i>et al.</i> , 2011
	10% (volume)	D'ELIA <i>et al.</i> , 2011; GANNORUWA <i>et al.</i> , 2014; GUO e HAN, 2014; HAKAMIZADEH <i>et al.</i> , 2014; JIANG <i>et al.</i> , 2016; JIANG <i>et al.</i> , 2010; PAI e FANG, 2013; XU <i>et al.</i> , 2010
	6% (volume)	LI <i>et al.</i> , 2014
Etanol	50% (volume)	HINOJOSA-REYES <i>et al.</i> , 2016; PENG <i>et al.</i> , 2016; WU <i>et al.</i> , 2015
	20% (volume)	KUO e KLABUNDE, 2011
	10% (volume)	FAN <i>et al.</i> , 2014; LIN <i>et al.</i> , 2013; SUN <i>et al.</i> , 2012; WANG <i>et al.</i> , 2017b; ZHOU <i>et al.</i> , 2014
	5% (volume)	BASHIR <i>et al.</i> , 2015; CHATTI <i>et al.</i> , 2010; NAJAFABADI e TAGHIPOUR, 2014
	2% (volume)	AL-MAYMAN <i>et al.</i> , 2017; GUAYAQUIL-SOSA <i>et al.</i> , 2017
Isopropanol	30% (volume)	CHOI <i>et al.</i> , 2008
Sulfeto de sódio e Sulfito de sódio	0,35 e 0,25 mol.L ⁻¹	YU <i>et al.</i> , 2014; MACÍAS-SÁNCHEZ <i>et al.</i> , 2013
	0,1 e 0,05 mol.L ⁻¹	HALDORAI <i>et al.</i> , 2015
	0,1 e 0,1 mol.L ⁻¹	WANG <i>et al.</i> , 2010
Ácido Láctico	10% (volume)	XU e CAO, 2015
Sulfeto de sódio	0,06 mol.L ⁻¹	HONG <i>et al.</i> , 2014
Sulfeto de sódio e Sulfito de potássio	0,25 e 0,35 mol.L ⁻¹	CHAN <i>et al.</i> , 2014
Glicose	0,15 mol.L ⁻¹	LUÉVANO-HIPÓLITO <i>et al.</i> , 2017
Trietanolamina	10% (volume)	SHEN <i>et al.</i> , 2016
	15% (volume)	YANG <i>et al.</i> , 2017
	20% (volume)	LIU <i>et al.</i> , 2012

Na fotólise catalítica da água álcoois têm sido bastante empregados como reagentes de sacrifício por serem considerados bons capturadores de lacunas (AL-MAYMAN *et al.*, 2017; FAN *et al.*, 2014; LUÉVANO-HIPÓLITO *et al.*, 2017) e, especialmente no caso do etanol, há a possibilidade de sua produção a partir de fontes renováveis (GUAYAQUIL-SOSA *et al.*, 2017; ZHOU *et al.*, 2014). Diversos percentuais de etanol foram estudados, variando de teores baixos, como 2 % e 5 %, a teores maiores, 20 % e 50 %. Metanol é o reagente de sacrifício empregado com maior frequência nos trabalhos listados na Tabela 5. A concentração deste em solução aquosa pode variar de 6 % a 50 % em volume de solução na produção de hidrogênio.

No processo de fotólise da água o pH do meio é considerado outro fator relevante na determinação da eficiência do sistema (ZHANG *et al.*, 2013). Como a reação parcial de formação de hidrogênio ocorre entre um elétron excitado e um íon H⁺ adsorvido na superfície

do fotocatalisador, a produção de hidrogênio tende a ser favorecida em meios reacionais com pH ácido, pois estes possuem maior concentração de íons H^+ dissolvidos. Esta variável afeta ainda a estabilidade do fotocatalisador e ambos os potenciais das reações de oxidação e de redução (MAEDA, 2011).

ZHANG e colaboradores (2013) avaliaram o efeito do pH inicial da solução na produção de hidrogênio [pH = 2, 4, 6, 8] sobre catalisador de $Ru/(CuAg)_{0.15}In_{0.3}Zn_{1.4}S_2$. Os resultados mostraram que o aumento do pH reduziu consideravelmente a taxa de hidrogênio produzido e que em pH alcalino a taxa de formação do gás foi praticamente nula. Da mesma forma foi observado que a condição mais ácida favorecia a produção de hidrogênio em sistema sem a adição de reagente de sacrifício, usando $GaFeO_3$ como catalisador (DHANASEKARAN e GUPTA, 2012).

No sistema fotocatalítico em que dietanolamina foi empregada como reagente de sacrifício, o efeito do pH inicial foi avaliado entre 8,4 e 12,6 e constatou-se que o pH inicial da solução reagente (11,6) possibilitava a maior produção de hidrogênio sobre fotocatalisador $Pt/SrTiO_3$ (PUANGPETCH *et al.*, 2010). Utilizando etanolamina como reagente de sacrifício foi possível observar ainda a existência de uma condição ótima para a produção de hidrogênio em pH igual a 9 (YANG *et al.*, 2017). Os autores sugerem que em pH ácido a forma protonada da amina não é eficiente na captura de lacunas e em pH alcalino a concentração de íons H^+ no meio é baixa, reduzindo a velocidade da reação fotocatalítica de formação de hidrogênio.

A temperatura de reação é outra variável fundamental na eficiência da produção de hidrogênio a partir da fotólise catalítica da água. De acordo com BARAKAT e colaboradores (2014), resultados de testes fotocatalíticos com Fe_2O_3 e ZnO incorporados em nanofibras de titânia mostraram que o aumento da temperatura aumenta a taxa de reação até um máximo e depois passa a ter efeito inverso. A temperatura foi variada de 25 a 45 °C, obtendo-se o máximo de hidrogênio produzido com reações a 35 °C. Os autores concluíram que o aumento da temperatura, em princípio, contribuía para o transporte de moléculas para áreas ativas do catalisador, mas que o excesso de energia cinética atuava afastando as moléculas destas zonas e aumentava a taxa de recombinação das espécies carregadas.

O efeito da temperatura de reação também foi avaliado empregando catalisador Pt/TiO_2 e fonte de radiação de xenônio com potência de 300 W (HUAXU *et al.*, 2017). O perfil de produção de hidrogênio com o aumento da temperatura do meio obtido neste sistema pode ser observado na Figura 10 em ciclos de 4 horas de reação. Os autores atribuíram a

redução da atividade em temperaturas superiores a 55°C, condição ótima apontada, à formação de aglomerados do catalisador no meio reacional.

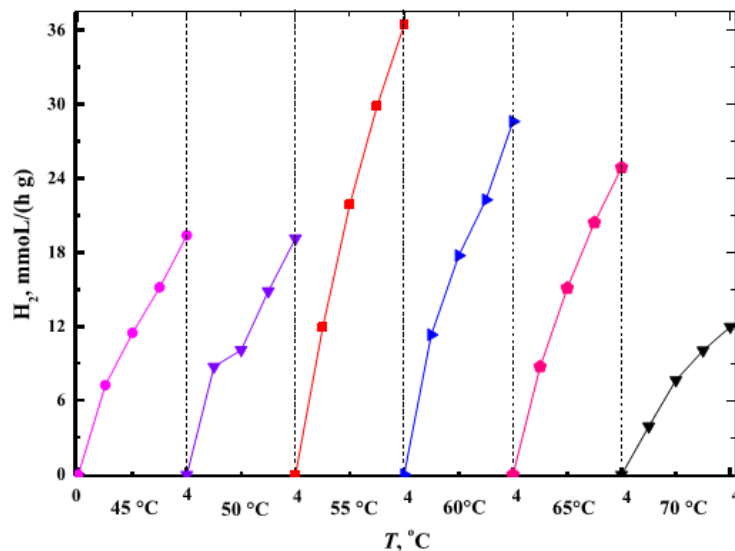


Figura 10 – Efeito da temperatura de reação na produção de hidrogênio (Fonte: HUAXU *et al.*, 2017)

O aumento da temperatura de reação, contudo, é considerado um fator que melhora a atividade fotocatalítica, sem restrições, por outros autores. No sistema fotocatalítico em que sulfetos de cádmio e zinco foram empregados sob luz visível, o aumento da temperatura de 33 °C para 55 °C favoreceu significativamente a produção de hidrogênio em todas as composições do material (CHAN *et al.*, 2014), que coincide com o máximo alcançado por HUAXU *et al.* (2017). Por outro lado HISATOMI *et al.* (2010) não encontraram um máximo de atividade até 72 °C. O aumento da temperatura da reação de 28 °C para 72 °C melhorou a atividade do catalisador $\text{Rh}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_3/\text{Zn}:\text{Ga}_2\text{O}_3$ sob luz ultravioleta. O aumento da temperatura da reação de fotólise catalítica da água entre 5°C e 60°C foi considerado, ainda, favorável à produção de hidrogênio sobre Pt/TiO_2 e radiação UV-Vis (VELÁZQUEZ *et al.*, 2017).

2.4 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho foi contribuir para o desenvolvimento da tecnologia de produção de hidrogênio a partir da fotólise catalítica da água sob radiação ultravioleta, empregando, para tanto, catalisadores compostos por cocatalisador metálico e dióxido de titânio suportados em matriz zeolítica.

Nesse intuito, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- 1) Montagem do módulo de reação em batelada para a produção de hidrogênio a partir da fotólise catalítica da água;
- 2) Explorar diferentes compostos e métodos de síntese para o fotocatalisador metal-TiO₂/zeólita para a produção de hidrogênio e avaliar o efeito da adição de sensibilizador ao composto;
- 3) Avaliar os efeitos da temperatura de calcinação e da composição de síntese do catalisador nas propriedades físico-químicas e atividade fotocatalítica do material;
- 4) Avaliar o efeito das variáveis operacionais do processo - concentração de catalisador, teor de reagente de sacrifício, pH do meio e temperatura de reação - na produção de hidrogênio por fotólise catalítica da água no sistema em batelada sob radiação ultravioleta.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Síntese e caracterização dos fotocatalisadores

A síntese dos fotocatalisadores foi realizada em etapas sucessivas de incorporação de componentes na matriz zeolítica. Um fluxograma do procedimento de síntese é apresentado na Figura 11.

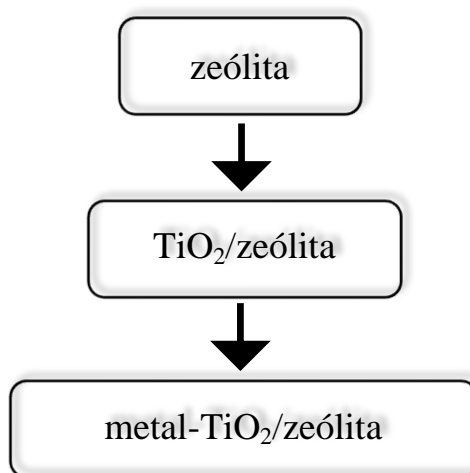


Figura 11 – Fluxograma das etapas de síntese dos fotocatalisadores.

Aos objetivos específicos 2, 3 e 4 foram atribuídas as etapas 1, 2 e 3 do trabalho, respectivamente. A cada nova etapa foi realizada nova síntese dos catalisadores, inclusive do suporte zeolítico. Os resultados obtidos foram incorporados na etapa seguinte a fim de obter catalisadores mais ativos. A seguir são listadas as etapas do trabalho:

Etapa 1: O suporte, a fase ativa e o cocatalisador;

Etapa 2: Variáveis de síntese do catalisador metal-TiO₂/zeólita;

Etapa 3: Variáveis operacionais.

3.1.1 Suportes zeolíticos

Foram selecionadas quatro zeólitas microporosas para a avaliação do efeito do suporte nas propriedades e na atividade fotocatalítica do catalisador TiO₂/zeólita. Com uma estrutura cristalina do tipo MFI, a zeólita ZSM-5 pertence à família pentasil e seu sistema de poros possui aberturas de 10 átomos de oxigênio, com diâmetro de cerca de 6 Å. A zeólita Y,

juntamente com a zeólita X, apresentam estrutura cristalina do tipo faujasita. A diferença entre estes dois materiais está na razão molar Si/Al da rede cristalina: a zeólita X é sintetizada em razões entre 1 e 1,5, já a zeólita Y é obtida em razões superiores a 1,5. Os sistemas de poros da estrutura cristalina tridimensional da faujasita apresentam aberturas de 7,8 Å e 2,2 Å. Já a zeólita A apresenta razão molar Si/Al de rede igual a 1 e possui dois sistemas de canais, um com diâmetro de 4,2 Å e outro com diâmetro de 2,2 Å. (GIANNETTO *et al.*, 2000)

As zeólitas Y e A foram empregadas em sua forma comercial sódica, gentilmente fornecidas por FCC e OXANIL, respectivamente. As razões Si/Al nominais destas zeólitas são 2,6 (Y) e 1 (A).

A zeólita X foi sintetizada hidrotermicamente segundo o procedimento descrito por LECHERT e KACIREK (1991), na composição molar de $\text{NaAlO}_2 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 16\text{NaOH} \cdot 325\text{H}_2\text{O}$. As fontes de alumínio e silício utilizadas foram sulfato de alumínio (Synth, 98%) e sílica Aerosil (Degussa, 380). O procedimento consistiu da preparação de duas misturas, uma contendo a fonte de alumínio e outra a fonte de silício, que foram então homogeneizadas para a formação do gel de síntese. O tratamento hidrotérmico foi realizado sob pressão autógena, em copos de teflon, a 90 °C por 8 h. A recuperação do material cristalizado foi realizada através de filtração e lavagem com água deionizada até pH inferior a 10. Finalmente o material, após secagem em estufa, foi calcinado em mufla a 500 °C por 4 h.

A zeólita ZSM-5 foi sintetizada conforme procedimento descrito por CALSAVARA e colaboradores (2008), na composição molar $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{SiO}_2 \cdot 22\text{NaOH} \cdot 2400\text{H}_2\text{O}$ (razão Si/Al = 30). As fontes de silício e alumínio e o direcionador orgânico de estrutura empregados foram: sílica Aerosil (Degussa, 380), sulfato de alumínio (Synth, 98%) e etanol (Synth, 99.5%), respectivamente. Foi utilizada inicialmente como semente para a síntese da zeólita ZSM-5 a amostra SR98, fornecida pelo Cenpes/Petrobras, na proporção mássica semente/SiO₂ de 1/10. O procedimento consistiu da dispersão das sementes de zeólita no volume total de água, seguida da separação da mistura em duas partes. Foi adicionado o sulfato de alumínio e a sílica a cada uma das partes da mistura inicial, separadamente. As duas partes foram então misturadas e adicionado etanol e hidróxido de sódio. A mistura reagente foi mantida sob agitação por 20 min para a formação do gel homogêneo. O tratamento hidrotérmico foi realizado sem agitação sob pressão autógena em autoclaves de aço inoxidável equipadas com copos de teflon, a 165 °C por 96 h. Para a recuperação do material, foram realizadas filtração e lavagem do sólido obtido, seguida de secagem a 100 °C. A zeólita ZSM-5 foi calcinada em mufla a 500 °C por 4 h. Foram preparadas ainda sínteses da zeólita com razões Si/Al nominais de 15 e 45 na etapa 1.

Em cada etapa foi preparada quantidade suficiente da zeólita para a realização de uma série de experimentos. Nas amostras de ZSM-5 para as avaliações dos efeitos de síntese (etapa 2) e das variáveis de processo (etapa 3) foram utilizadas como semente amostras de zeólita preparada na etapa 1.

3.1.2 Incorporação de Dióxido de Titânio

Inicialmente, para a incorporação do dióxido de titânio, fase ativa do catalisador, foi utilizado método de impregnação em refluxo. Isopropóxido de titânio IV (Aldrich, 97%) foi adicionado a uma suspensão de zeólita em isopropanol (Chemco, PA) ($0,1 \text{ g.mL}^{-1}$) em atmosfera inerte. Em seguida, a mistura foi mantida em agitação com refluxo do solvente em banho de óleo a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h, sendo então o condensador removido para a evaporação do solvente até a formação de uma lama. A fase inicial do procedimento ocorreu em atmosfera inerte (N_2) e a fase do refluxo em capela.

Para a avaliação do método de incorporação do dióxido de titânio foram preparadas ainda amostras a partir de técnica de impregnação por sol-gel, adaptada de WANG e colaboradores (2015b). Neste procedimento o precursor de titânio foi dissolvido em etanol, foi adicionado ácido nítrico ao meio e a mistura foi mantida sob agitação por 30 min. Em seguida, massa adequada de zeólita foi adicionada e a agitação foi mantida por mais 1 h. Por fim, água deionizada na mesma quantidade que o ácido foi adicionada gota a gota à mistura. O material foi então aquecido em banho de óleo a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ e mantido em agitação por 1 h. Alternativamente ao isopropóxido, o precursor butóxido de titânio IV (Fluka, 97%) foi utilizado na avaliação do método de impregnação de TiO_2 .

O teor nominal de TiO_2 utilizado na etapa 1 foi de 10% em massa para todos os catalisadores. Na etapa 2 foi empregado teor nominal de 28% em massa para a avaliação do efeito da temperatura de calcinação. Este teor foi selecionado por ser correspondente à condição central do planejamento de experimentos realizado nesta mesma etapa do trabalho. Na etapa 3 foi considerado o teor de TiO_2 de 28% em massa, conforme melhor resultado obtido na etapa anterior.

O material TiO_2 /zeólita foi então seco em estufa durante a noite e posteriormente calcinado em forno do tipo mufla durante 3 h. A temperatura de calcinação do material na etapa 1 foi 500°C . Nas etapas 2 e 3, após a avaliação do efeito desta variável, a calcinação foi realizada a 600°C .

3.1.3 Cocatalisador metálico

O cocatalisador metálico foi incorporado ao catalisador TiO_2 /zeólita sintetizado. Cloreto metálico foi utilizado como precursor do metal. Quantidade necessária de cloreto foi dissolvida em 100 mL de água deionizada a 80 °C, em seguida foi adicionada uma mistura de TiO_2 /zeólita e água. A mistura das soluções foi mantida em agitação magnética e banho de óleo durante 1 h a 80 °C (Figura 12). O material foi então filtrado e lavado com água deionizada, sendo posteriormente seco em estufa a 80 °C durante a noite.

Como precursores dos metais foram utilizados: cloreto de cobalto II hexa-hidratado (ACS, Sigma-Aldrich), cloreto férrico hexa-hidratado (PA, Vetec), cloreto de níquel hexa-hidratado (PA, Synth), cloreto de zinco (PA, Vetec), cloreto de lantânio hidratado (PA, Vetec), cloreto hidratado de rutênio III (Aldrich, PA), Cloreto hidratado de cobre II (Panreac, PA), cloreto de cério heptahidratado (Fluka, PA) e cloreto de paládio II (Vetec, PA). Estes metais foram selecionados conforme disponibilidade no laboratório e de acordo com a revisão bibliográfica realizada.



Figura 12 – Incorporação de paládio como cocatalisador.

Na etapa 1 do trabalho o teor mássico nominal de cocatalisador metálico foi de 0,3 %. Na etapa 2 este teor foi variado entre 0,1 e 1,5 % e na etapa 3 foi assumido o teor de 1,5 % em massa de metal.

3.1.4 Sensibilizador HPA

O heteropoliácido (HPA) utilizado foi o ácido fosfomolíbico (Vetec, PA ACS). Para a impregnação, o ácido foi diluído em 50 mL de água deionizada e adicionado ao precursor metal- TiO_2 /zeólita. A mistura foi mantida em agitação em banho de óleo a 65 °C por 1 h e então seca em estufa a 65 °C durante a noite (NAJAFABADI e TAGHIPOUR, 2014). O teor nominal mássico de HPA foi variado entre 3 e 12 %.

3.1.5 Caracterização dos catalisadores

→ *Difração de raios X*

Através desta técnica é possível obter informações acerca da estrutura cristalina dos materiais. As propriedades foram avaliadas através dos difratogramas de raios X obtidos utilizando um difratômetro Brucker D8 Advance com radiação $\text{CuK}\alpha$ do Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa da UEM.

O diâmetro do cristalito de dióxido de titânio foi mensurado através da equação de Scherrer, Equação 2 (SCHMAL, 2011), sendo λ o comprimento de onda do feixe de raios X, β a largura a meia altura do plano cristalino, em radianos, e θ o ângulo de difração do plano, em graus. Foi considerado o pico de reflexão principal da fase anatase da titânia em $2\theta = 25,4^\circ$.

$$d = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Eq. 2})$$

→ *Fisissorção estática de nitrogênio a 77K*

Esta técnica permite a caracterização textural dos materiais. O método analítico se baseia no volume de nitrogênio adsorvido pelo sólido a diversas pressões relativas na temperatura de ebulição do gás (77 K) (CIOLA, 1981). As análises foram realizadas utilizando equipamento Quanta Chrome NOVA do Laboratório de Catálise DEQ/UEM.

A partir dos dados das isotermas, a área específica foi calculada pelo método de BET (Brunauer-Emmett-Teller). Pelo método t-plot foram estimados área de microporos e volume de microporos.

→ *Espectroscopia de absorção atômica*

Esta técnica baseia-se no princípio da absorção de alguns comprimentos de ondas específicos para cada espécie de átomos no seu estado fundamental (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989). Assim, a composição real dos materiais preparados na primeira etapa do trabalho (O suporte, a fase ativa e o cocatalisador) foi determinada por espectrometria de absorção atômica em chama no equipamento Spectra AA, Modelo 50B da Varian do DEQ/UEM.

Os catalisadores foram previamente preparados para as medidas de absorção atômica. As amostras (200 mg) foram dissolvidas em solução de água régia (0,5 mL) e ácido fluorídrico (3 mL) e aquecidas até redução significativa do volume de líquido. Após o

resfriamento até temperatura ambiente, foram adicionados água deionizada (10 mL), solução aquosa 4% de ácido bórico (5 mL) e ácido clorídrico (1 mL). A mistura foi novamente aquecida até tornar-se límpida e seu volume foi completado até 100 mL com água deionizada.

→ *Dessorção de amônia à Temperatura Programada*

A dessorção de amônia à temperatura programada é uma técnica utilizada para a determinação do número e da distribuição de força dos sítios ácidos presentes na superfície do material através do comportamento de dessorção da amônia, previamente adsorvida na superfície do sólido, com a elevação da temperatura do sistema (GIANNETTO *et al.*, 2000). Visto que a presença de sítios ácidos na matriz zeolítica pode contribuir para retardar a recombinação das espécies carregadas, esta técnica foi utilizada como parte da avaliação do efeito do suporte. A análise foi realizada em um sistema de tubo de quartzo em equipamento Chembet-3000, equipado com detector de condutividade térmica, com controlador de fluxo e de temperatura (Quanta Chrome Instruments) do Laboratório de Catálise do DEQ/UEM.

→ *Microscopia Eletrônica de Varredura*

A morfologia dos catalisadores sintetizados na etapa 1 do trabalho foi observada através de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em equipamento Tescan, modelo VEGA3, com sonda de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) Penta FET Precision da Oxford Instruments. Todas as amostras foram fixadas em fita de carbono com recobrimento de ouro. As análises foram realizadas no Departamento de Engenharias e Exatas da Universidade Federal do Paraná – Setor Palotina.

As imagens de MEV dos catalisadores de Pd-TiO₂/ZSM-5, etapas 2 e 3, foram obtidas por meio de um microscópio modelo Quanta 250, Oxford Instruments, do Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa da UEM. Neste equipamento foi realizada, com a utilização da sonda de EDS, o mapeamento de componentes da amostra 0,8%Pd-28%TiO₂-ZSM-5.

→ *Espectroscopia fotoacústica*

As propriedades de absorção de luz foram determinadas através da análise de espectroscopia fotoacústica (ASTRATH *et al.*, 2006). Nesta técnica uma amostra do catalisador é colocada em uma câmara acústica isolada. Diante da incidência de luz em comprimento de onda monocromático o efeito fotoacústico gerado pelo deslocamento do ar dentro da câmara é captado por um microfone. A luz monocromática é fornecida por uma lâmpada de Xe (potência ajustada em 800 W) (Newport) e um monocromador (Oriel

Instruments). O feixe de luz foi modulado na frequência de 23 Hz com um modulador mecânico Stanford Research Systems SR540. Foi utilizado um microfone capacitivo de alta sensibilidade (Bruel & Kjaer, modelo 2639) e um amplificador *lock-in* EG&G 5110.

Dessa forma, é obtido um espectro de absorção de luz em diferentes comprimentos de onda. A partir deste espectro é possível calcular a energia de *band gap* dos fotocatalisadores a partir da Equação 3 (BARAKAT *et al.*, 2014), em que $n = \frac{1}{2}$ para semicondutores de transição direta entre as bandas, K é uma constante e E_g é a energia de *band gap* do catalisador. O método consiste em plotar um gráfico de $Tauc$ (CHAN *et al.*, 2014), Figura 13, a partir do espectro de absorção e extrapolar o ajuste da região linear da curva. Assim o valor de E_g corresponde à energia do ponto em que a reta (tangente à inflexão da curva) cruza o eixo da abscissa.

$$(\text{Absorção} * \text{Energia})^{\frac{1}{n}} = K(\text{Energia} - E_g) \quad (\text{Eq. 3})$$

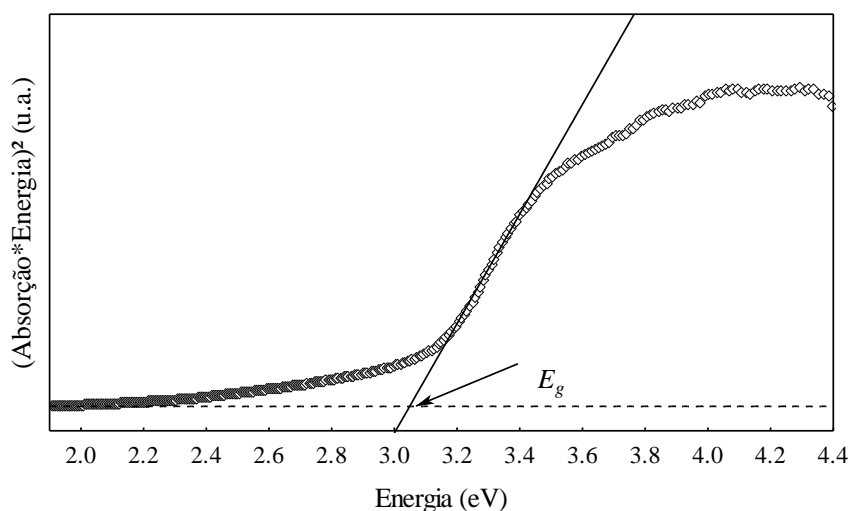


Figura 13 – Gráfico de $Tauc$ para obtenção da energia de *band gap*.

Os gráficos de $Tauc$ utilizados para a determinação da energia de *band gap* de todos os catalisadores são apresentados no Apêndice A.

→ Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros de transmitância dos catalisadores na região do infravermelho foram obtidos utilizando o espectrofotômetro Bruker modelo Vertex 70v do Departamento de Física da UEM. As amostras foram empastilhadas com KBr para se obter uma pastilha de 0,5% de amostra.

→ *Análise termogravimétrica*

A perda de massa do catalisador 28%TiO₂/ZSM-5 foi mensurada por análise termogravimétrica em equipamento Netzsch, modelo STA 409, sob fluxo de 30 mL/min de ar sintético, do Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa da UEM. Esta análise foi utilizada na avaliação do efeito da temperatura de calcinação do fotocatalisador.

→ *Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por reflexão total*

Esta análise foi realizada para determinar a composição das amostras de catalisador sintetizadas para a etapa 1 do trabalho. Gálio foi utilizado como padrão interno, conforme metodologia de ESPINOZA-QUIÑONES *et al.* (2015). A análise foi realizada em equipamento Bruker (S2 PICOFOX), do Departamento de Engenharia Química da UNIOESTE – Toledo-PR, empregando fonte de Molibdênio para geração dos feixes de raios X, com energia de 50 keV durante 600 s.

3.2 Testes fotocatalíticos de degradação/descoloração de corante

Testes de degradação/descoloração de corante foram realizados como forma de caracterização da atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados em um sistema distinto daquele empregado na produção de hidrogênio. O uso destes testes é interessante para a caracterização de materiais fotocatalíticos devido à sua simplicidade de execução, possibilitando a obtenção de informações sobre o comportamento dos catalisadores sintetizados.

Foram realizados testes em unidade de reação fotocatalítica isolada composta por sistemas de agitação magnética e refrigeração a 25 °C. Nesta unidade é possível a realização de testes de degradação com até oito amostras simultaneamente. Foi utilizada, como fonte de radiação ultravioleta, lâmpada de luz negra (Golden) com potência de 46 W. Adicionalmente na avaliação do efeito do suporte zeolítico foram utilizadas uma lâmpada de vapor de mercúrio (Taschibra) com potência de 45 W, para radiação visível; e uma lâmpada de mercúrio (ECP) sem bulbo com potência de 250 W, para radiação UV-Visível. O espectro de emissão de fótons da lâmpada UV foi determinado utilizando um espectrômetro VS140 Linear Array VIS-NIR da Horiba e é apresentado na Figura 14.

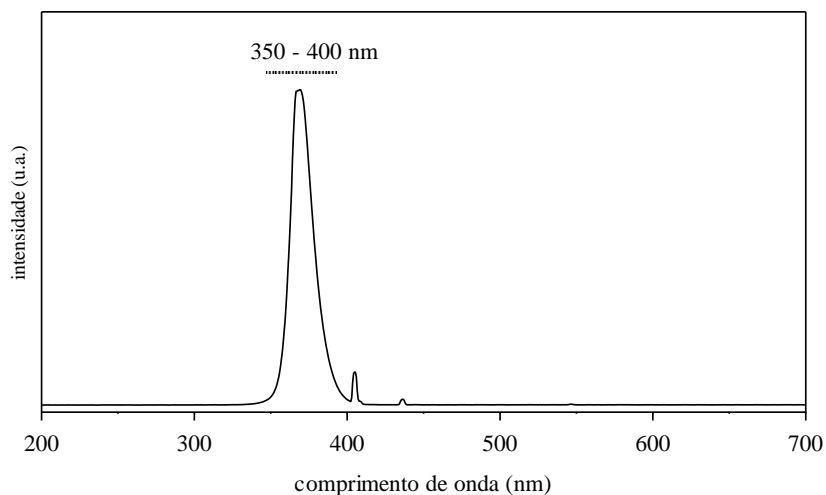


Figura 14 - Espectro de emissão de fótons da fonte de radiação UV (luz negra) utilizada nos testes fotocatalíticos de degradação de corante.

O procedimento experimental (Figura 15) consistiu no acompanhamento da degradação fotocatalítica de uma solução de corante azul reativo C.I. 250 com concentração inicial de 5 ppm (10 ppm para lâmpada de luz UV-Visível). As amostras de catalisador foram dispersas em 250 mL de solução de corante na concentração de $1 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{L}^{-1}$. A mistura reacional foi exposta à radiação de uma lâmpada (a 20 cm da solução), sendo coletadas e filtradas amostras regularmente para o acompanhamento da degradação/descoloração do corante através de medidas de espectroscopia de absorção em 617 nm.



Figura 15 – Experimento de degradação/descoloração de corante.

3.3 Testes fotocatalíticos de produção de hidrogênio

O projeto e a montagem do reator para produção fotocatalítica de hidrogênio estão associados ao primeiro objetivo específico deste trabalho. A reação de fotólise catalítica da água foi realizada em reator cilíndrico de aço inox equipado com copo de quartzo mergulhado no meio reacional. A unidade experimental para a produção de hidrogênio foi projetada e montada no Departamento de Engenharia Química da UEM. O reator de aço possui volume interno de 1 L. Para evitar a pressurização do sistema uma saída de gás foi mantida aberta durante os experimentos, sendo a entrada de ar ambiente evitada pelo emprego de selo de água. Para o controle da temperatura de reação foi utilizada a circulação da água de um banho termostaticado, em camisa externa ao reator. O catalisador foi disperso no meio reacional através de agitação magnética. O reator conta ainda com ponto de coleta de amostra da fase líquida. Esquema e imagens do módulo de reação montado são apresentados nas Figuras 16 e 17.

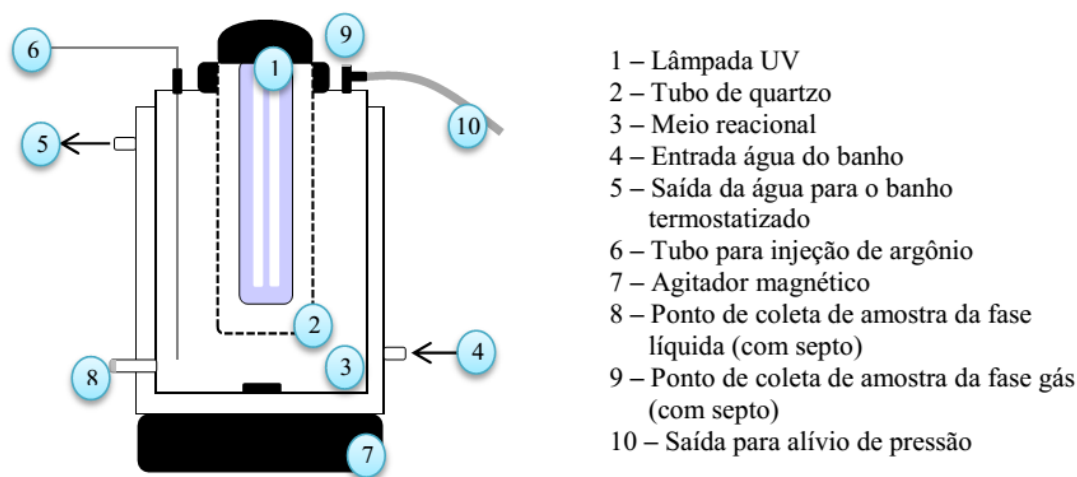


Figura 16 – Esquema do módulo experimental para produção fotocatalítica de hidrogênio.

Foram empregadas, em experimentos distintos, lâmpadas UVC (comprimento de onda majoritário de 254 nm) com potências de 18 W (Osran) e 7 W (Hopar), como fontes de radiação posicionadas no centro do reator. A intensidade da radiação emitida pela lâmpada de 7 W foi mensurada com medidor de luz ultravioleta modelo MRU-201, Instrutherm, obtendo-se $130 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$.



Figura 17 – Imagens do módulo experimental para a produção fotocatalítica de hidrogênio.

O catalisador foi disperso em 600 mL de solução de etanol em água destilada. Nos experimentos em que o pH inicial do meio foi ajustado foram utilizadas soluções de HCl ou NaOH em concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. O meio reacional foi previamente purgado com argônio por 20 min para a remoção do oxigênio e mantido em agitação e em temperatura constante durante todo o período experimental. A produção de hidrogênio foi acompanhada através da coleta de amostras de gás da parte superior do reator realizada com seringa de gás. A quantidade de hidrogênio produzida foi determinada utilizando um cromatógrafo a gás modelo Varian 3300, com detector TCD. Uma curva de calibração de quantidade de mol de hidrogênio em função da área cromatográfica foi previamente obtida. O erro associado a cada ponto experimental obtido nos experimentos de produção de hidrogênio é de $0,0938 \mu\text{mol}$ (equivalente a 9% da concentração utilizada para a calibração). Para a obtenção da taxa de produção de hidrogênio foi considerado que esta reação é de ordem zero (CHAN *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2013b) e então ajustada uma reta, com intersecção no ponto zero, da produção acumulada de hidrogênio em função do tempo. A velocidade de produção de hidrogênio apresentada nos resultados é o valor do coeficiente angular estimado neste ajuste.

Nas etapas experimentais realizadas com lâmpada de 7 W foram ainda coletadas amostras da fase líquida. As amostras foram coletadas antes do início do período de irradiação e após o desligamento da lâmpada. Estas amostras foram filtradas através de membrana de nitrato de celulose ($0,22 \mu\text{m}$) e analisadas em cromatógrafo a gás modelo Varian 3300, com

detector TCD e hélio como gás de arraste, para monitorar a concentração de etanol no meio. Não foram observadas mudanças significativas da concentração de etanol nos experimentos.

3.4 Análise numérica

A análise numérica dos resultados dos planejamentos de experimentos foi realizada com o auxílio do Software Statistica 13. Os valores de intervalo de confiança foram calculados multiplicando-se o valor da tabela 't Student', com 95% de confiança, pelo desvio padrão das réplicas.

Para confirmar que as flutuações dos dados experimentais obtidos nas análises utilizando técnicas de planejamento de experimentos poderiam seguir uma distribuição normal foram realizados testes de normalidade de *Shapiro-Wilk* (SHAPIRO e WILK, 1965) com os resíduos dos ajustes dos modelos empíricos desenvolvidos. Estes testes confirmaram que a hipótese de normalidade pode ser assumida e são apresentados no Apêndice B.

3.4.1 Planejamento de experimentos: Composição de síntese dos catalisadores

Para a avaliação dos efeitos da composição de síntese do catalisador Pd-TiO₂/ZSM-5 foram utilizadas técnicas de planejamento de experimentos. Este catalisador foi selecionado com base nos resultados obtidos na etapa anterior do trabalho. As concentrações nominais de dióxido de titânio e de paládio foram distribuídas através de um planejamento do tipo fatorial rotacional com réplicas no ponto central, Tabela 6. A concentração de TiO₂ foi variada no intervalo de 10% a 45% e a concentração de paládio entre 0,1% e 1,5%, todas as porcentagens em massa. Foram preparados um total de oito catalisadores com composições distintas e 3 réplicas da condição central do planejamento. Os catalisadores foram nomeados de acordo com sua composição de síntese, conforme modelo: %Pd-%TiO₂.

Na Figura 18 são apresentadas a representação gráfica da distribuição de composição dos catalisadores conforme planejamento e a aparência visual das amostras de Pd-TiO₂/ZSM-5 sintetizadas.

Tabela 6 – Composição nominal dos catalisadores e níveis correspondentes do planejamento de experimentos.

Catalisador	%Pd	%TiO ₂
0,3-15	0,3 (-1)	15 (-1)
1,3-15	1,3 (1)	15 (-1)
0,3-40	0,3 (-1)	40 (1)
1,3-40	1,3 (1)	40 (1)
0,8-10	0,8 (0)	10 (-1,41)
0,8-45	0,8 (0)	45 (1,41)
0,1-28	0,1 (-1,41)	28 (0)
1,5-28	1,5 (1,41)	28 (0)
0,8-28*	0,8 (0)	28 (0)

*Condição central

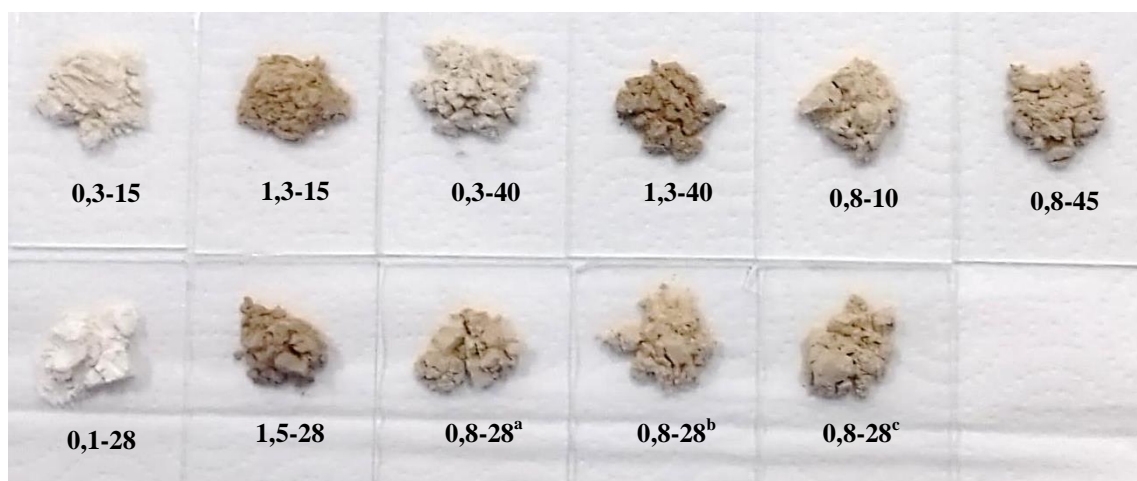
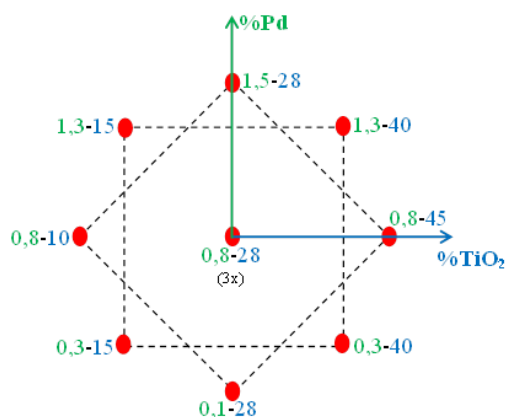


Figura 18 – Representação gráfica da distribuição de composição e aspecto visual dos catalisadores Pd-TiO₂/ZSM-5 sintetizados de acordo com o planejamento de experimentos, sendo (a, b, c) as réplicas de síntese na condição central do planejamento.

3.4.2 Planejamento de experimentos: Variáveis operacionais

A avaliação dos efeitos da concentração de catalisador, teor de etanol e pH do meio foi realizada simultaneamente, sendo as condições experimentais determinadas a partir de um planejamento de experimentos fatorial rotacional com triplicata no ponto central. As condições experimentais são apresentadas na Tabela 7. Os experimentos foram nomeados seguindo o padrão: C[concentração de catalisador, g L⁻¹]:E[%etanol]:pH[pH inicial]. Todos os experimentos foram realizados utilizando catalisador Pd-TiO₂/ZSM-5 com teor nominal de paládio de 1,5% e de dióxido de titânio de 28%.

Tabela 7 – Condições experimentais para a fotólise catalítica da água e níveis correspondentes do planejamento.

Experimento	Concentração de catalisador (g.L ⁻¹)	Teor de etanol (% volume)	pH inicial
C0,5:E4:pH4	0,5 (-1)	4 (-1)	4 (-1)
C0,5:E4:pH8	0,5 (-1)	4 (-1)	8 (+1)
C0,5:E16:pH4	0,5 (-1)	16 (+1)	4 (-1)
C0,5:E16:pH8	0,5 (-1)	16 (+1)	8 (+1)
C1,5:E4:pH4	1,5 (+1)	4 (-1)	4 (-1)
C1,5:E4:pH8	15 (+1)	4 (-1)	8 (+1)
C1,5:E16:pH4	1,5 (+1)	16 (+1)	4 (-1)
C1,5:E16:pH8	1,5 (+1)	16 (+1)	8 (+1)
C0,16:E10:pH6	0,16 (-1,68)	10 (0)	6 (0)
C1,84:E10:pH6	1,84 (+1,68)	10 (0)	6 (0)
C1:E0:pH6	1 (0)	0 (-1,68)	6 (0)
C1:E20:pH6	1 (0)	20 (+1,68)	6 (0)
C1:E10:pH2,6	1 (0)	10 (0)	2,6 (-1,68)
C1:E10:pH9,4	1 (0)	10 (0)	9,4 (+1,68)
C1:E10:pH6*	1 (0)	10 (0)	6 (0)

*Condição central

4. RESULTADOS

4.1 Etapa 1: O suporte, a fase ativa e o cocatalisador

A partir da determinação da formulação básica metal-TiO₂/zeólita, a primeira etapa do trabalho consistiu em selecionar o suporte e o cocatalisador metálico que constituiriam o catalisador e o método de incorporação da fase ativa para a produção de hidrogênio a partir da decomposição fotocatalítica da água. Nesta etapa os efeitos do suporte zeolítico, da razão Si/Al da zeólita, do método de impregnação do dióxido de titânio, do cocatalisador metálico e do uso de sensibilizador foram avaliados na atividade fotocatalítica das amostras.

A atividade dos catalisadores foi mensurada inicialmente através do seu efeito na fotodegradação de corante azul reativo C.I. 250. A utilização de experimentos de degradação de corantes para a avaliação da atividade fotocatalítica é interessante, pois permite reduzir significativamente o número de testes de produção de hidrogênio em etapas iniciais de estudos. A combinação de experimentos de fotodegradação e de produção de hidrogênio a partir da fotólise da água é bastante citada na literatura (NAJAFABADI e TAGHIPOUR, 2014; NSIB *et al.*, 2015; RAYALU *et al.*, 2007; WANG *et al.*, 2017a; WANG *et al.*, 2017b; YASIN *et al.*, 2015).

Apesar de muito útil, a determinação de atividade fotocatalítica através de reação de degradação de corantes deve ser utilizada com cautela. O processo de degradação fotocatalítica possui particularidades que nem sempre são verdadeiras na reação de interesse do estudo final. No caso deste trabalho, os experimentos com corantes foram realizados para proporcionar uma avaliação prévia dos catalisadores, visto que a montagem do reator para produção fotocatalítica de hidrogênio ainda não estava finalizada.

4.1.1 Efeito do suporte zeolítico

O dióxido de titânio foi impregnado em cada uma destas zeólitas através do método em refluxo utilizando isopropóxido de titânio como precursor. A composição das zeólitas e dos catalisadores suportados obtidos foi mensurada através das técnicas de Absorção Atômica (AA), Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) e Fluorescência de Raios X por reflexão total (TXRF). Os resultados são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Composição dos catalisadores.

Catalisador	$(Si/Al)_{molar}$		%TiO ₂	
	AA	EDS	EDS	TXRF
ZSM-5	25,9	22,85	-	-
Y	6,2	2,95	-	-
X	4,4	1,56	-	-
A	2,8	1,27	-	-
TiO ₂ /ZSM-5	-	22,49	6,8	10,8
TiO ₂ /Y	-	2,95	7,5	7,0
TiO ₂ /X	-	1,62	9,1	6,5
TiO ₂ /A	-	1,68	32,4	4,7

Os valores de razão molar Si/Al mensurados através das técnicas de AA e EDS diferem consideravelmente entre si, devido às diferentes características de cada uma das técnicas. As causas dessa divergência podem estar relacionadas com a não total dissolução do silício para as medidas de AA ou com a interferência de outros elementos nas medidas de composição de superfície das amostras por EDS. Contudo, os resultados confirmam que as zeólitas X e A possuem as menores razões Si/Al, seguidas da zeólita Y, e que a zeólita ZSM-5 apresenta razão significativamente superior às demais. Observa-se ainda que as razões Si/Al dos catalisadores após a impregnação do dióxido de titânio foram mantidas, especialmente nos materiais suportados em zeólitas ZSM-5, Y e X.

Em relação ao teor de TiO₂, verifica-se inicialmente o valor elevado obtido para o catalisador suportado em zeólita A por EDS. Os valores obtidos por TXRF, no entanto, mostram que esta amostra possui o menor teor mássico de TiO₂. Estes resultados indicam a formação de grandes aglomerados de dióxido de titânio na superfície da zeólita A, pois, apesar de a razão Si/Al não ter sofrido muita alteração após a impregnação da fase ativa, os teores de silício e alumínio, medidos por EDS, foram reduzidos em 68 % e 76 %, respectivamente.

Os espectros de transmitância na região do infravermelho das zeólitas e dos catalisadores suportados são apresentados na Figura 19. Nestes espectros todas as bandas correspondentes às vibrações de rede das zeólitas (entre 400 cm⁻¹ e 1300 cm⁻¹) foram identificadas e nenhuma mudança brusca foi observada nesta região após a impregnação de dióxido de titânio.

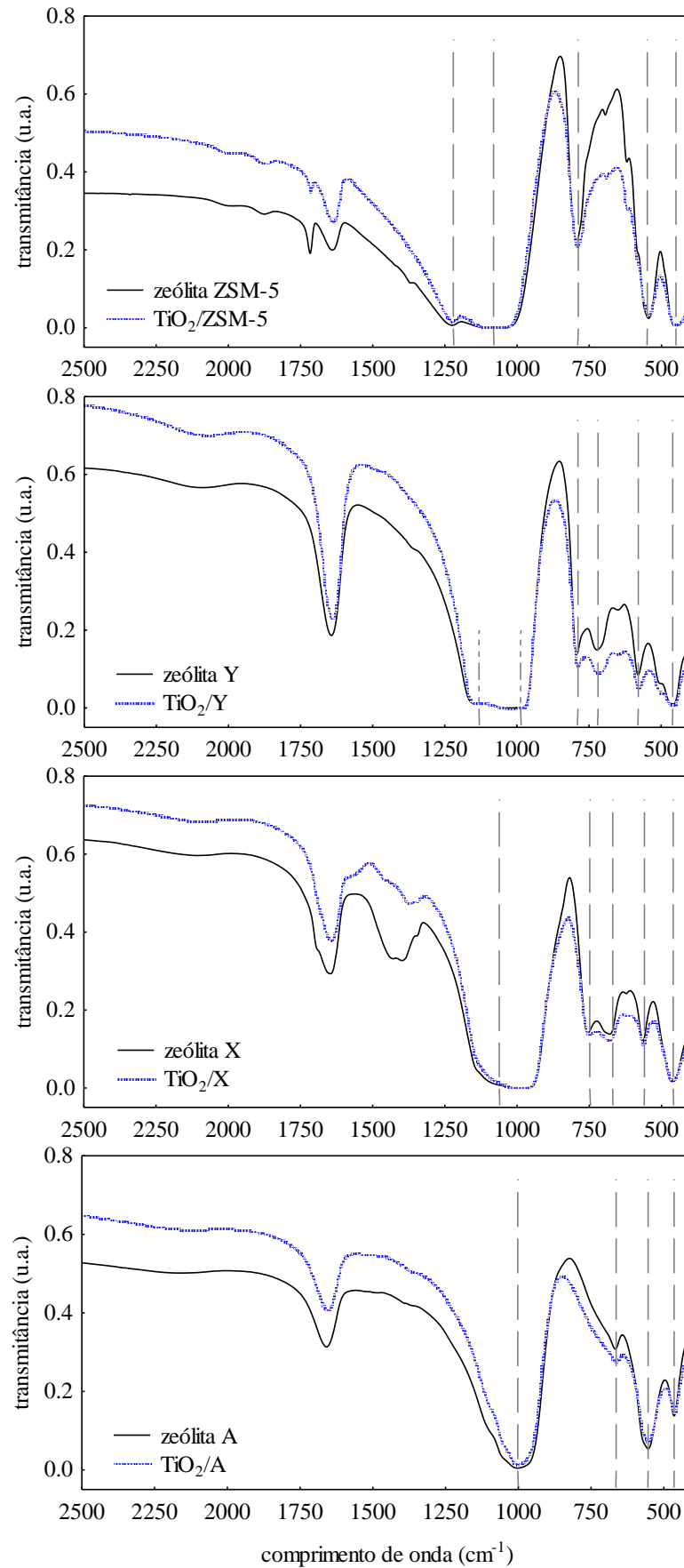


Figura 19 – Espectros de transmitância dos catalisadores na região do infravermelho.

No espectro de transmitância da zeólita ZSM-5, assim como no espectro do catalisador $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$, foram identificadas as bandas em 450, 550, 790, 1080 e 1219 cm^{-1} , características da estrutura deste aluminossilicato (FRANTZ *et al.*, 2016; KIM *et al.*, 2013; MOHAMED *et al.*, 2005). No espectro da zeólita Y verificaram-se as bandas características do material em 458 e 580 cm^{-1} , associadas às vibrações angulares dos tetraedros TO_4 e aos anéis duplos, respectivamente (RASOULI *et al.*, 2012). Neste mesmo espectro também foram identificadas bandas em 723 e 790 cm^{-1} , relativas às vibrações simétricas das ligações Si-O-Si ou Si-O-Al (KRÓL *et al.*, 2012), e na região entre 980 e 1130 cm^{-1} , associadas ao estiramento assimétrico das ligações Si-O(Al) nos tetraedros (SINGH *et al.*, 2016).

No espectro de transmitância da zeólita X foram observadas as bandas características da estrutura em 458 e 668 cm^{-1} , relativas a vibrações dos tetraedros internos TO_4 , em 560 cm^{-1} , dos anéis duplos e em 746 e 1060 cm^{-1} , associadas ao estiramento simétrico e assimétrico das ligações externas (AKOLEKAR *et al.*, 1997). No espectro da zeólita A foram identificadas as bandas em 465 e 665 cm^{-1} , características da deformação angular e da vibração assimétrica, respectivamente, das ligações (Si,Al)-O (XIAO-YONG *et al.*, 2016). Neste espectro também foram verificadas a banda associada aos anéis duplos de 4 membros da zeólita, em 555 cm^{-1} (KIM *et al.*, 2013; KRÓL *et al.*, 2012), e a banda intensa em 1000 cm^{-1} , relativa à vibração assimétrica das ligações Si-Al-O (SHIRAZIAN *et al.*, 2014).

Através da análise de difração de raios X foi possível determinar algumas propriedades estruturais dos catalisadores. Na Figura 20 estão apresentados os difratogramas de raios X das zeólitas utilizadas como suportes nos fotocatalisadores. Verificou-se que foram obtidos materiais cristalinos, especialmente no caso das zeólitas ZSM-5 e X sintetizadas no laboratório, e que os picos de reflexão característicos das estruturas zeolíticas estão presentes em todas as amostras.

Após a impregnação do dióxido de titânio foi observado o surgimento de um pico de reflexão de baixa intensidade em 2θ igual a $25,4^\circ$ em três dos catalisadores suportados, como pode ser visualizado na Figura 21. Como este ângulo corresponde ao plano de difração de maior intensidade da fase anatase da titânia (plano 101) (JIANG *et al.*, 2016; KAMEGAWA *et al.*, 2013; TAKEUCHI *et al.*, 2012), reconhecidamente a mais fotoativa desse óxido, é possível supor que esta esteja presente nos catalisadores suportados em zeólitas ZSM-5, Y e A. Contudo, no catalisador em que a zeólita X foi empregada como suporte esse plano de reflexão não foi observado, acredita-se que a fase anatase não foi formada nesta impregnação possivelmente devido à morfologia da amostra de zeólita.

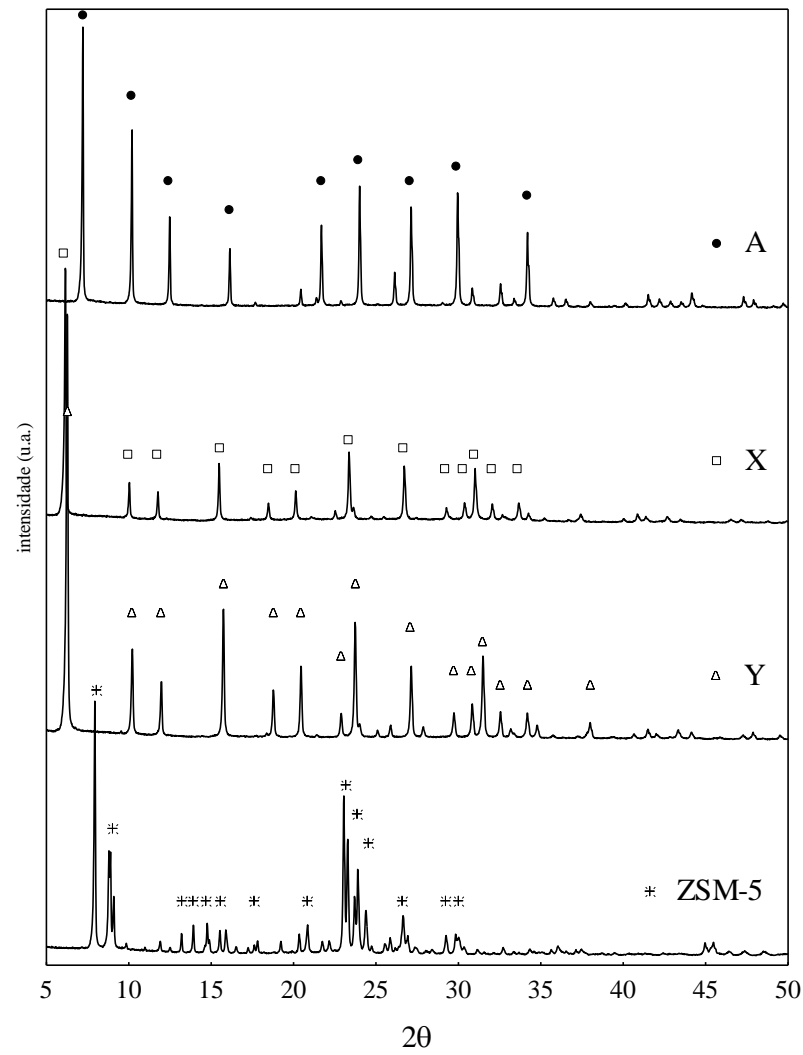


Figura 20 – Difratoformas de raios X das zeólitas.

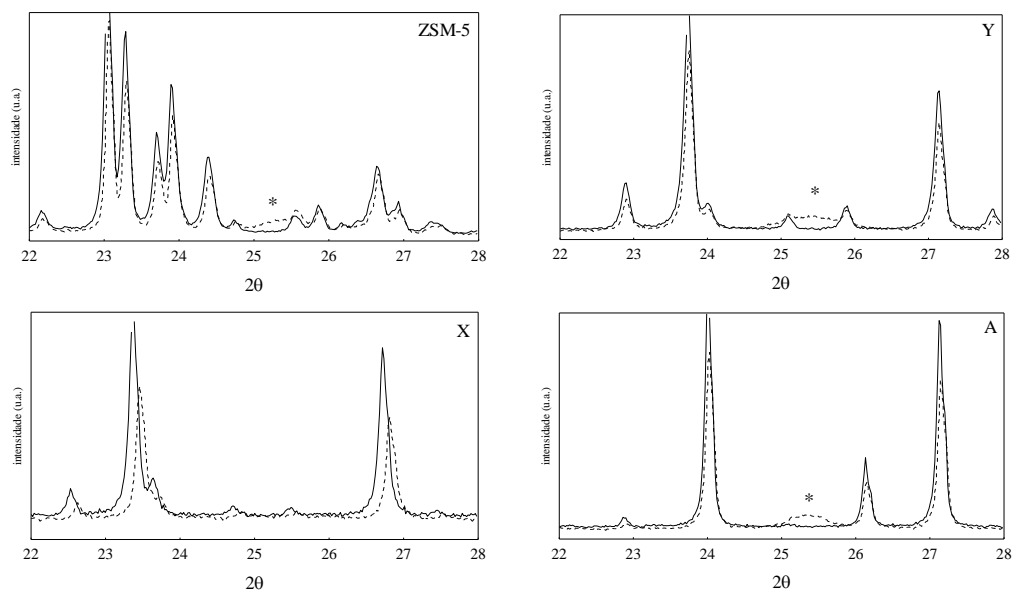


Figura 21 - Difratoformas de raios X dos catalisadores suportados, sendo (—) zeólita, (---) $\text{TiO}_2/\text{zeólita}$ e * anatase.

Para verificar se a formação da fase anatase do dióxido de titânio possui relação com a acidez do suporte, foram realizadas análises de dessorção de amônia a temperatura programada. Os perfis de dessorção de amônia obtidos para as zeólitas puras são apresentados na Figura 22. Verificou-se que a zeólita ZSM-5 possui acidez total de $1,14 \text{ mmol NH}_3 \text{ g}^{-1}$, com picos de dessorção nas temperaturas de $220 \text{ }^\circ\text{C}$ e $320 \text{ }^\circ\text{C}$. As zeólitas Y e X apresentaram acidez total similar, $0,76 \text{ mmol NH}_3 \text{ g}^{-1}$ e $0,66 \text{ mmol NH}_3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. Contudo no perfil de dessorção da zeólita Y é observado apenas um pico centrado em $235 \text{ }^\circ\text{C}$ e no perfil da zeólita X podem ser verificados picos em $222 \text{ }^\circ\text{C}$ e em $387 \text{ }^\circ\text{C}$. O suporte que apresentou a maior acidez total foi a zeólita A, com $1,8 \text{ mmol NH}_3 \text{ g}^{-1}$ e picos de dessorção em $252 \text{ }^\circ\text{C}$ e $482 \text{ }^\circ\text{C}$. Apesar de o suporte com a menor acidez, zeólita X, ser o único em que não foi observada a fase anatase da titânia, não é possível identificar uma relação clara entre a acidez do suporte e a formação da fase anatase. É possível que a acidez da zeólita contribua para a formação desta fase, mas é provável que outros fatores sejam mais significativos.

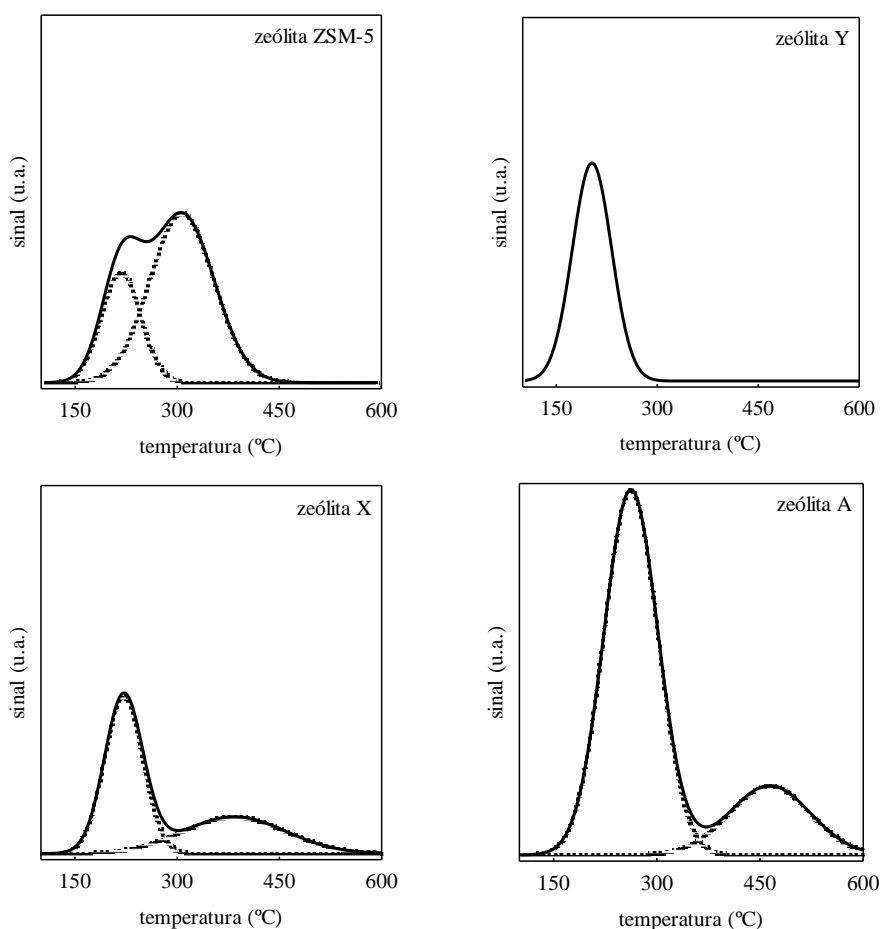


Figura 22 – Perfis de dessorção de amônia das zeólitas.

A análise textural dos catalisadores foi realizada a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio a 77 K, Figura 23. Os valores mensurados para as propriedades texturais das zeólitas e dos catalisadores suportados são apresentados na Tabela 9. A área específica foi calculada pelo método BET, apesar do valor negativo da constante C_{BET} , no intervalo de pressão relativa de 0,05 a 0,35.

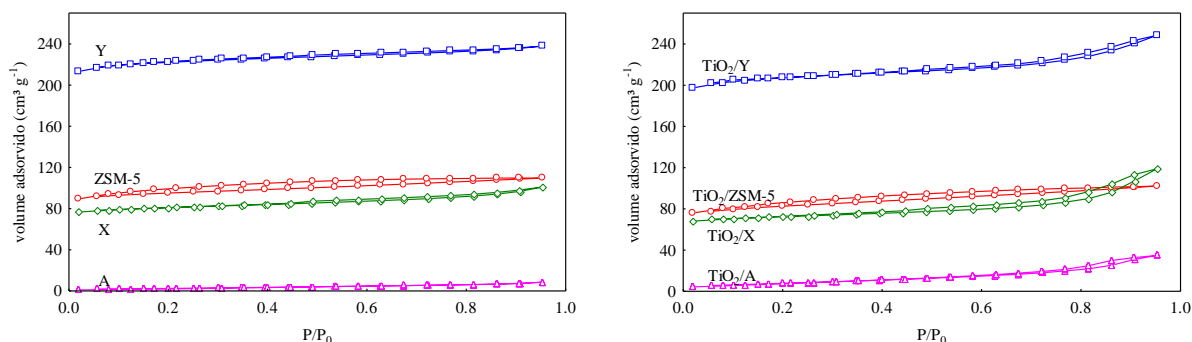


Figura 23 – Isotermas de adsorção de nitrogênio a 77 K das zeólitas e dos catalisadores suportados.

Tabela 9 – Propriedades texturais dos suportes e catalisadores TiO_2 /zeólita.

Catalisador	Área específica ($m^2 g^{-1}$)	Constante C_{BET}	Área de Microporos ($m^2 g^{-1}$)	Volume total de poros ($cm^3 g^{-1}$)	Diâmetro médio do poro (Å)	Volume de microporos ($cm^3 g^{-1}$)
ZSM-5	274	-34,1	231	0,170	24,8	0,13
Y	628	-30,4	580	0,378	23,4	0,32
X	230	-30,4	196	0,156	27,0	0,110
A	9,4	69,1	0	0,013	56,0	0
TiO_2 /ZSM-5	245	-40,2	180	0,158	25,8	0,10
TiO_2 /Y	569	-22,9	517	0,384	27,0	0,30
TiO_2 /X	207	-29,9	166	0,184	35,6	0,09
TiO_2 /A	30	48,3	0	0,054	72,0	0

Observa-se que foram obtidas isotermas do tipo I, típica de materiais microporosos e onde a quantidade adsorvida tende a um limite quando P/P_0 tende a 1, para todas as zeólitas empregadas como suporte. Devido ao diâmetro reduzido dos poros a molécula de nitrogênio tem dificuldade de entrar nos poros da zeólita A, tornando os resultados obtidos a partir desta isoterma pouco significativos. A zeólita Y apresenta a maior área específica dentre os suportes avaliados, $628 m^2 g^{-1}$.

Após a impregnação de dióxido de titânio houve redução do volume de nitrogênio adsorvido pelos catalisadores suportados em zeólitas ZSM-5, Y e X. Quantitativamente esta

redução é observada na menor área específica mensurada para os catalisadores com TiO_2 em relação aos suportes puros. Os valores de área e volume de microporos destes catalisadores também apresentaram redução após a incorporação da fase ativa, contudo o diâmetro médio dos poros e o volume total de poros aumentaram nos catalisadores suportados em zeólitas Y e X. Os resultados indicam a deposição de partículas de dióxido de titânio na abertura dos microporos das zeólitas e que pode haver formação de pequenos aglomerados na superfície do catalisador.

A morfologia das zeólitas puras e dos catalisadores TiO_2 /zeólita foi observada nas imagens de microscopia eletrônica de varredura (Figuras 24 e 25) com ampliação de 10^4 vezes.

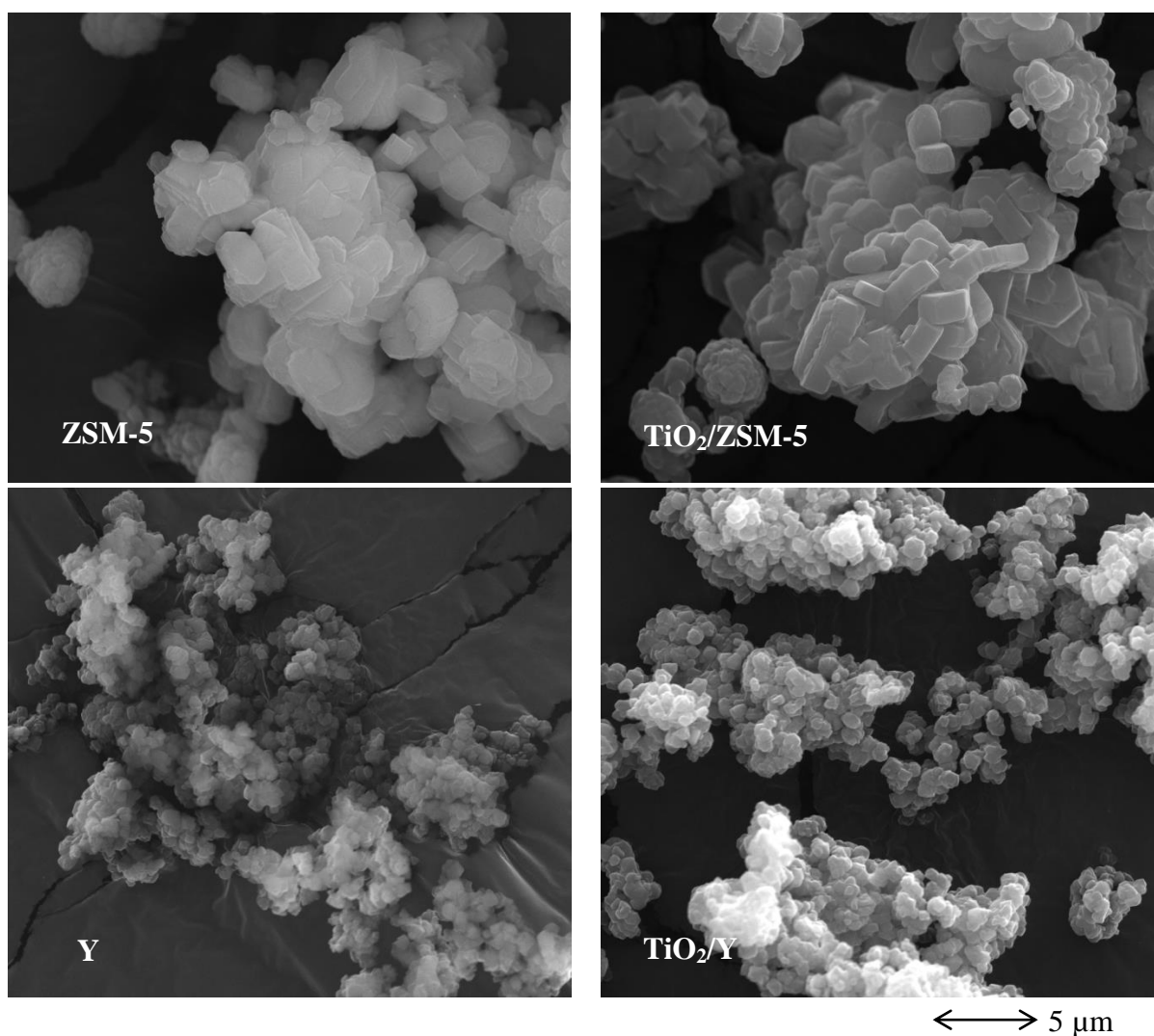


Figura 24 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das zeólitas ZSM-5 e Y e dos catalisadores suportados.

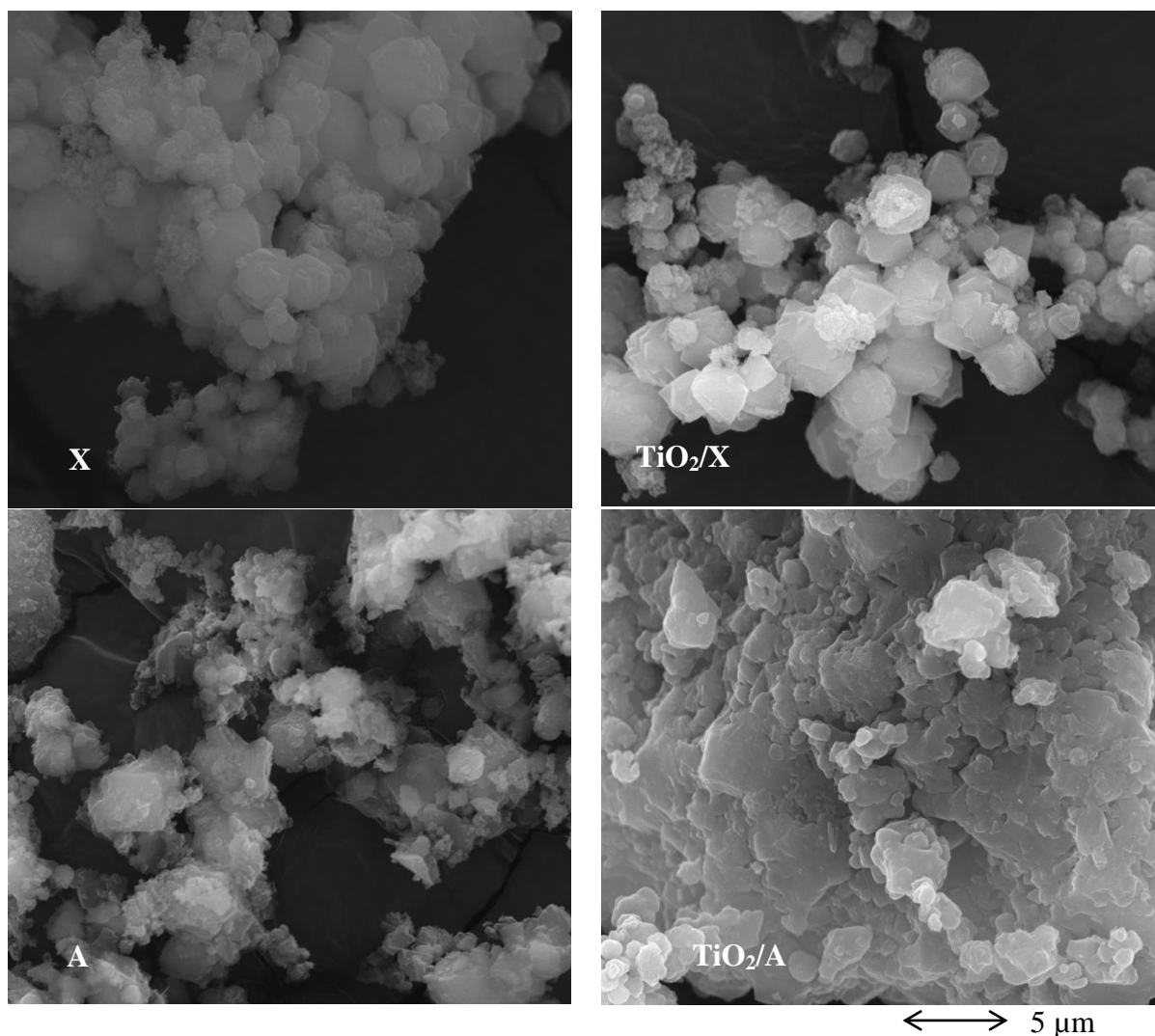


Figura 25 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das zeólitas X e A e dos catalisadores suportados.

Nas amostras compostas com zeólitas ZSM-5 e Y (Figura 24) verifica-se a existência de formas bem definidas, mantidas após o procedimento de impregnação de dióxido de titânio. Nestes catalisadores também não é possível visualizar a formação de aglomerados, sugerindo boa dispersão da fase ativa. A maior diferença entre estes materiais é o tamanho das partículas, que é significativamente menor na zeólita Y.

Nas imagens da zeólita X (Figura 25) observa-se a presença de partículas com morfologia distinta daquela atribuída à zeólita. Estas partículas podem indicar a existência de material amorfo fixado a este suporte, que podem ter prejudicado a formação da fase anatase. A zeólita A, por sua vez, apresentou as maiores modificações em sua morfologia após a impregnação do TiO₂. Verifica-se a formação de um grande aglomerado de partículas com morfologia indefinida. Considerando os resultados de composição de superfície obtidos por

EDS, pode-se afirmar que este aglomerado consiste em dióxido de titânio pouco disperso depositado na superfície da zeólita.

Para confirmar a dispersão do titânio na superfície do fotocatalisador suportado foi realizado o mapeamento de componentes do catalisador $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$. O resultado obtido pode ser visualizado na Figura 26. Foi observado que o titânio está presente em toda a superfície do catalisador, de forma bem dispersa, favorecendo a atividade fotocatalítica do material.

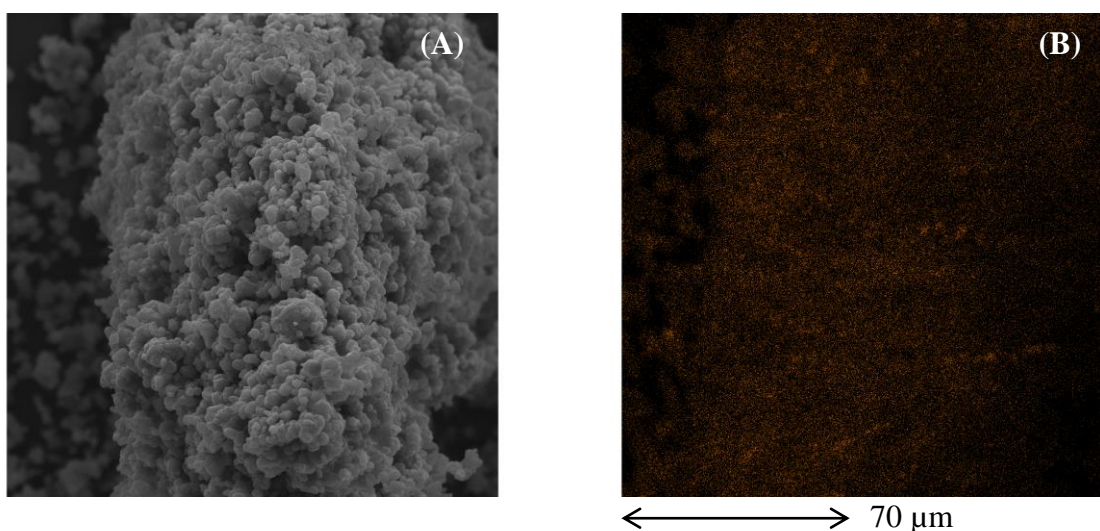


Figura 26 – Micrografia (A) e mapeamento Ti (B) do catalisador $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$.

Através de espectroscopia fotoacústica foram obtidos os espectros de absorção dos catalisadores suportados em zeólitas, Figura 27. Quanto mais deslocada a banda de absorção do material no sentido de comprimentos de onda maiores, região da luz visível, menor é a energia necessária para que um fóton promova a formação de um par elétron/lacuna. Assim, espera-se, apenas com base no espectro de absorção, que o catalisador mais fotoativo seja aquele suportado em zeólita ZSM-5.

A partir dos espectros de absorção dos catalisadores é possível realizar o cálculo da energia de *band gap* dos materiais. A menor energia de *band gap* foi obtida para o catalisador suportado em zeólita ZSM-5, 3,28 eV. Os catalisadores suportados em zeólitas A e Y apresentaram energias de *band gap* de 3,32 eV e 3,42 eV, respectivamente, e em zeólita X de 3,55 eV. Apesar do valor de *band gap* similar ao obtido utilizando a zeólita ZSM-5 como suporte, o catalisador TiO_2/A apresenta menor intensidade de absorção de luz. Isto sugere que estes catalisadores podem ser ativos sob luz de comprimentos de onda próximos, mas que a eficiência na absorção de fótons pela amostra $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ é significativamente superior.

Todas as amostras suportadas apresentaram energia de *band gap* pouco superior àquela relatada para o TiO₂ mássico, 3 eV para fase rutilo e 3,2 eV para fase anatase (JING *et al.*, 2010; KUDO e MISEKI, 2009).

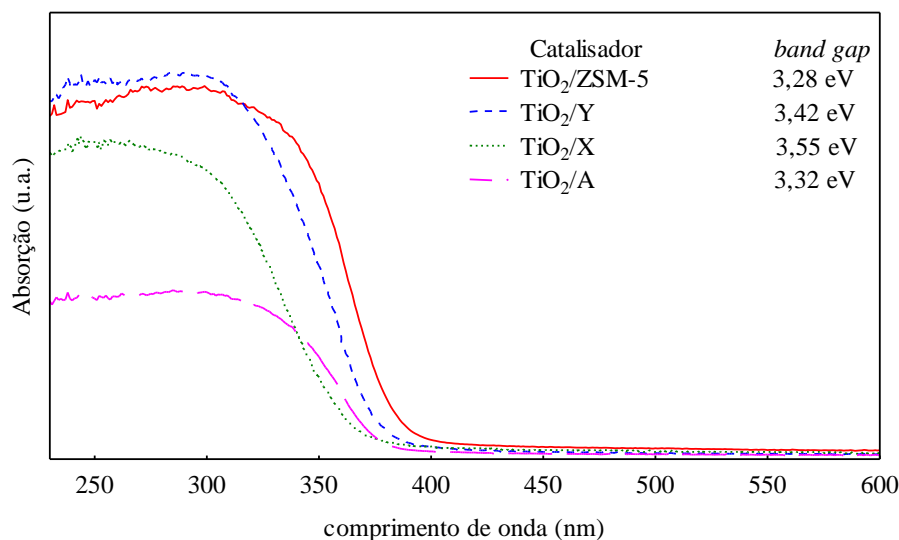


Figura 27 - Espectros de absorção dos catalisadores suportados em diferentes zeólitas.

Para a avaliação da atividade fotocatalítica, três diferentes fontes de radiação foram utilizadas. Na Figura 28 são apresentados os resultados obtidos nos testes fotocatalíticos de degradação/descoloração do corante Azul Reativo C.I. 250 empregando os catalisadores TiO₂/zeólita sob diferentes fontes de radiação.

Sob radiação visível de 45 W foi verificado que houve baixa degradação do corante, mesmo após 5 h de exposição à luz. Isto se deve tanto à baixa potência da lâmpada quanto à faixa de emissão da luz, comprimentos de onda maiores que 400 nm. Mesmo assim observa-se que o catalisador com ZSM-5 proporcionou os melhores resultados. As zeólitas Y e A como suportes à titânia promoveram degradação/descoloração similar entre si, mas um pouco inferior à maior obtida. No teste com zeólita X não foi observada degradação/descoloração significativa do corante.

Utilizando a fonte de radiação UV a maior degradação foi verificada empregando o catalisador suportado em zeólita ZSM-5, porém com resultados similares obtidos com o suporte zeólita Y. Da mesma forma que com a lâmpada de luz visível, a amostra suportada em zeólita X não proporcionou degradação do corante. A baixa atividade fotocatalítica desse material pode estar diretamente relacionada à ausência de cristalinidade da fase anatase da titânia, observada através dos difratogramas de raios X, e ao maior valor de energia de *band*

gap do catalisador TiO_2/X , comparado com aqueles obtidos para as outras zeólitas. Pode estar associado também aos aglomerados formados sobre a superfície da zeólita.

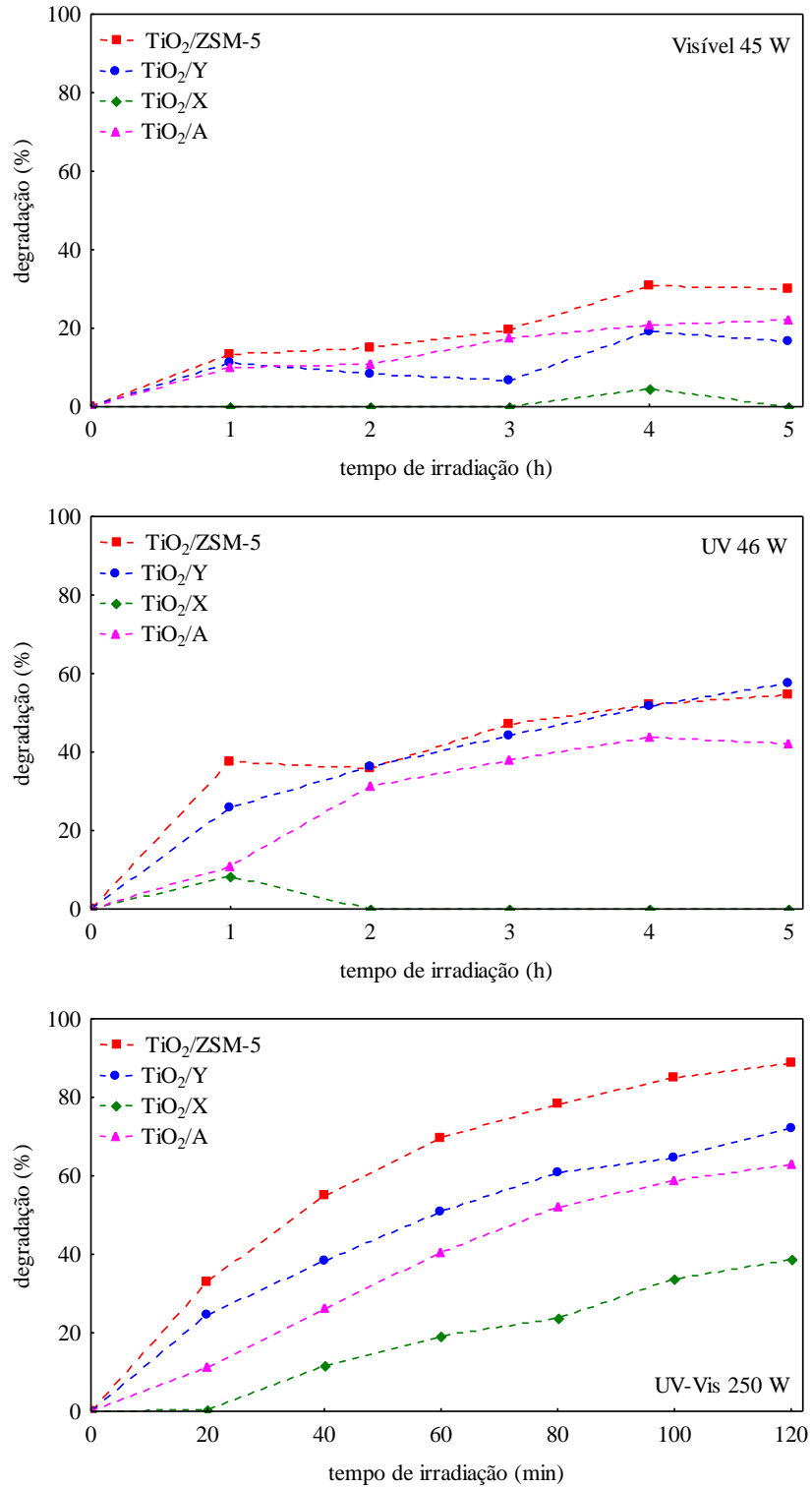


Figura 28 – Degradação/descoloração fotocatalítica de corante Azul Reativo C.I. 250 sob diferentes fontes de radiação empregando catalisadores $\text{TiO}_2/\text{zeólita}$.

Sob irradiação combinada UV e visível de 250 W foram alcançados os melhores resultados de degradação em relação à fonte de radiação utilizada. Novamente, o catalisador suportado em zeólita ZSM-5 promoveu a maior decomposição do corante, alcançando 89 % de degradação após 2 h de exposição à fonte de radiação. O catalisador TiO_2/Y apresentou a segunda maior atividade fotocatalítica, promovendo degradação de 72 % do corante azul reativo.

Considerando todos os resultados obtidos através da caracterização dos catalisadores suportados e dos testes de degradação fotocatalítica de corante, uma nova análise foi realizada. Agora com os catalisadores que alcançaram os melhores resultados. Catalisadores com zeólita X e A foram descartados por serem menos ativos na descoloração.

Por outro lado, as zeólitas Y e ZSM-5 mostraram-se promissoras para aplicação como suporte em catalisadores para a decomposição fotocatalítica da água. Dessa forma, os catalisadores TiO_2/Y e $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ foram empregados em testes de produção fotocatalítica de hidrogênio sob radiação ultravioleta com potência de 18 W, a 30 °C, com concentração de catalisador de 1 g.L⁻¹ e 10 % de etanol, em volume, como reagente de sacrifício. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 29.

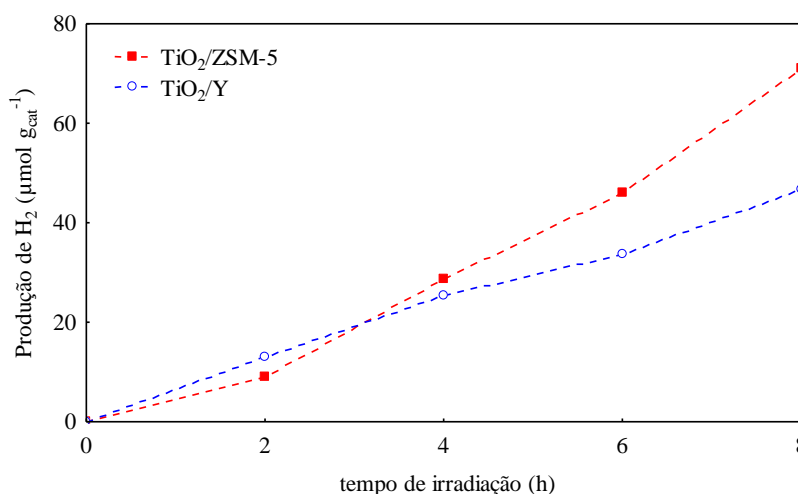


Figura 29 – Produção de hidrogênio a partir da fotólise catalítica da água com TiO_2/Y e $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$.

Comparando as propriedades dos catalisadores suportados em zeólitas Y e ZSM-5, verificam-se como principais diferenças que o primeiro apresentou área específica muito superior e o segundo a menor energia de *band gap*. Porém, maior degradação de corante e maior produção de hidrogênio foram observadas com catalisador $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$, indicando que,

dentre estas propriedades, o valor do *band gap* pode ser mais relevante na determinação da atividade fotocatalítica.

Nestas condições, a zeólita ZSM-5 foi considerada o suporte mais promissor para a produção de hidrogênio. Fatores como a elevada cristalinidade, presença da fase anatase, boa dispersão da fase ativa, maior acidez e baixa energia de *band gap* estão diretamente relacionados à maior atividade fotocatalítica observada utilizando esta zeólita como suporte.

4.1.2 Efeito da razão Si/Al do suporte

O objetivo desta comparação foi avaliar o efeito da razão molar Si/Al da zeólita ZSM-5 como suporte ao dióxido de titânio. A zeólita ZSM-5 foi sintetizada com razões nominais Si/Al de 15, 30 e 45. A amostra com razão nominal Si/Al = 30 foi utilizada na avaliação do efeito do suporte zeolítico, portanto alguns resultados de caracterização deste catalisador expostos na seção anterior não serão repetidos neste item do trabalho.

As análises de composição dos suportes zeolíticos indicaram que as razões Si/Al reais diferem muito dos valores nominais. Para as amostras com razão nominal de 15, 30 e 45, foram obtidas razões reais de 20,5, 25,9 e 29,4 através de medidas de absorção atômica, e de 13,7, 22,8 e 26,9 através de análises de espectroscopia por energia dispersiva (EDS). Contudo, nenhuma destas técnicas fornece o valor da razão Si/Al de rede da zeólita e os resultados podem ter sido afetados pela presença de alumínio fora da rede cristalina.

A impregnação de dióxido de titânio foi realizada em refluxo a partir do precursor isopropóxido de titânio com teor nominal de 10%. Foram obtidos teores mássicos de TiO₂ de 8%, 6,8% e 25,5% para as amostras suportadas em ZSM-5 com Si/Al nominal de 15, 30 e 45, através de medidas de EDS. A amostra TiO₂/ZSM-5 Si/Al = 45 apresentou resultados similares aos observados no catalisador suportado em zeólita A – elevado teor de TiO₂ e significativa redução dos teores de Si e Al após a impregnação – indicando a formação de aglomerados de dióxido na superfície da zeólita. A análise de fluorescência de raios X, por outro lado, indicou que os teores mássicos de TiO₂ impregnados nos suportes foram próximos, variando de 13,2% a 10,9% e 9,8% nas zeólitas com razões de 15, 30 e 45, nessa ordem.

Na Figura 30 são apresentados os espectros de transmitância no infravermelho obtidos para a zeólita ZSM-5 em diferentes razões Si/Al e para os catalisadores suportados. Nas três amostras de suporte foram identificadas todas as bandas características da zeólita ZSM-5 sem

alterações significativas devido à variação da razão Si/Al. Após a impregnação do dióxido de titânio não foram identificadas mudanças na região correspondente às vibrações de rede da zeólita em nenhum dos catalisadores TiO₂/ZSM-5.

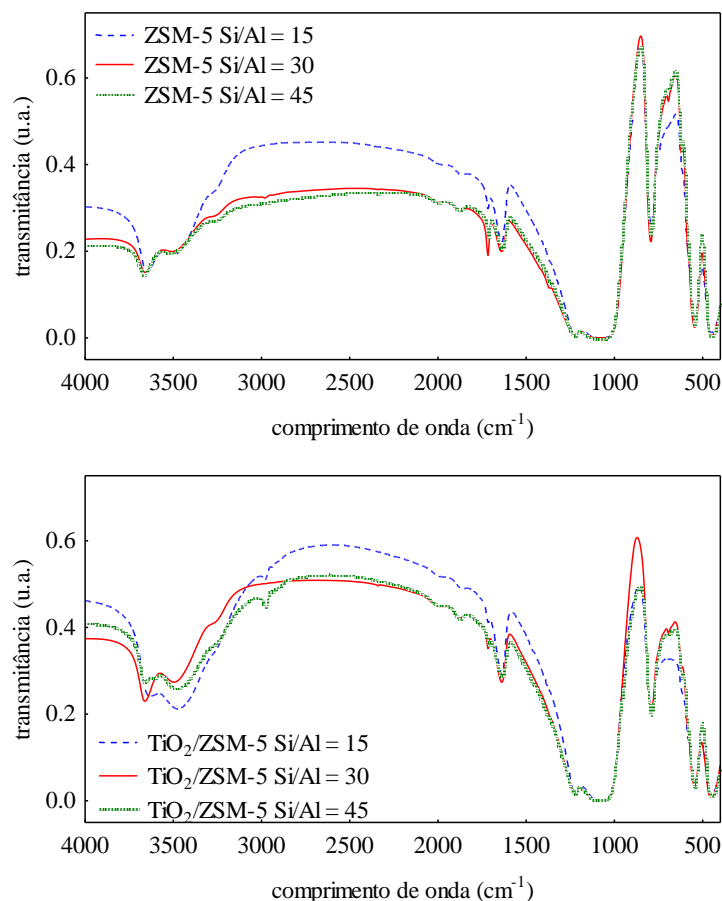


Figura 30 – Espectros de transmitância na região do infravermelho da zeólita ZSM-5 com diferentes razões Si/Al e dos catalisadores suportados.

A formação da estrutura cristalina da zeólita ZSM-5 nas sínteses com diferentes razões Si/Al foi confirmada através da identificação dos picos de reflexão característicos deste material nos difratogramas de raios X (Figura 31). Verifica-se ainda a baixa cristalinidade da amostra com razão igual a 15, em comparação com as outras duas amostras. Após a impregnação de TiO₂, não foram observadas modificações na estrutura dos suportes. Estas amostras se destacam ainda pela não identificação da fase anatase da titânia, no pico característico em $2\theta = 25,4^\circ$, região que pode ser observada nos gráficos internos na Figura 31. A ausência deste pico pode estar relacionada à baixa cristalinidade do dióxido de titânio ou à formação de cristalitos muito pequenos.

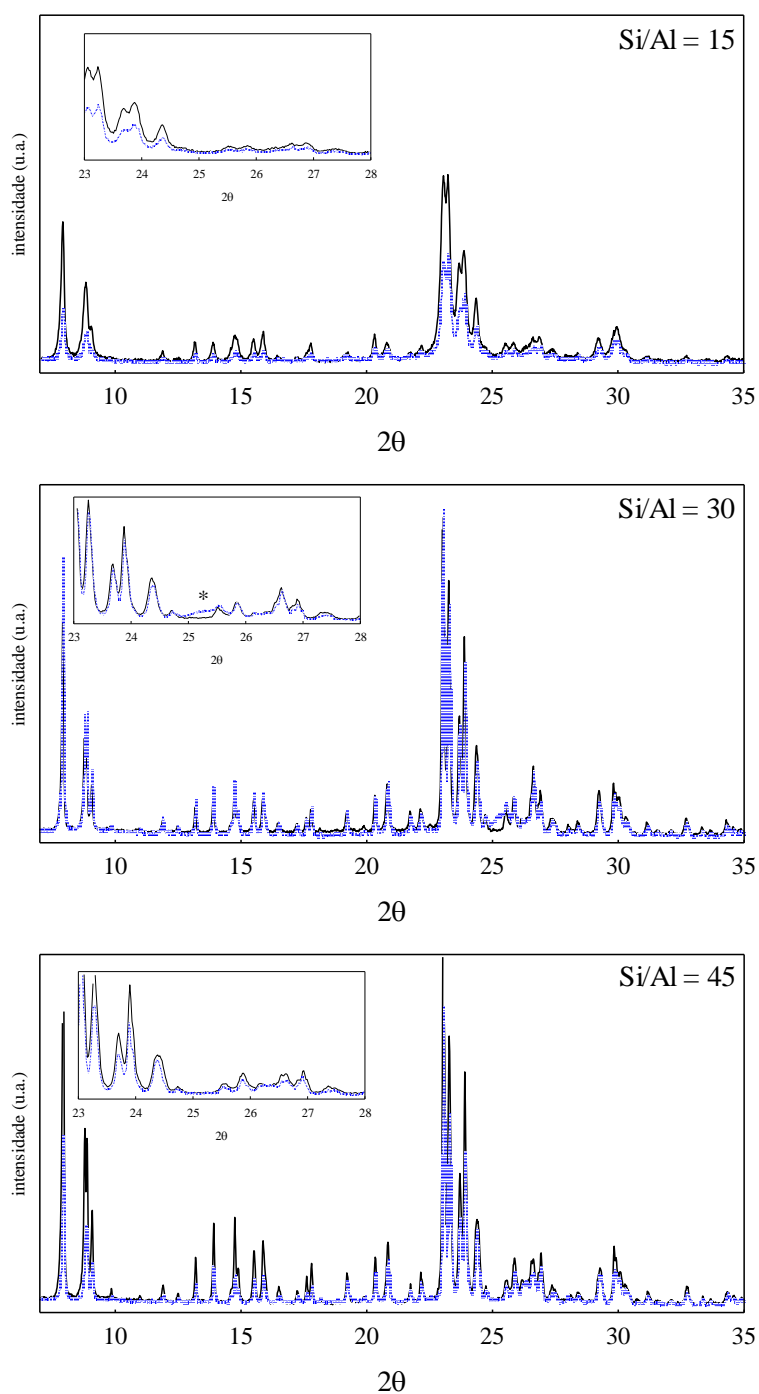


Figura 31 – Difratoogramas de raios X da zeólita ZSM-5 (traço contínuo) e catalisadores $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ (traço pontilhado) com diferentes razões Si/Al (*anatase).

Os perfis de dessorção de amônia obtidos para as zeólitas ZSM-5 puras são apresentados na Figura 32. A amostra com razão Si/Al = 15 apresentou acidez total de $0,84 \text{ mmol NH}_3 \text{ g}^{-1}$, com pico de dessorção centrado em $307 \text{ }^\circ\text{C}$, e a amostra com razão Si/Al = 45 acidez de $0,77 \text{ mmol NH}_3 \text{ g}^{-1}$ e dessorção em $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Ambas possuem acidez total menor que da zeólita com razão igual a 30 ($1,14 \text{ mmol NH}_3 \text{ g}^{-1}$). Outra diferença é a

existência de apenas um pico de dessorção nos perfis das zeólitas de razões 15 e 45, que indicam a formação de apenas um tipo de sítio ácido.

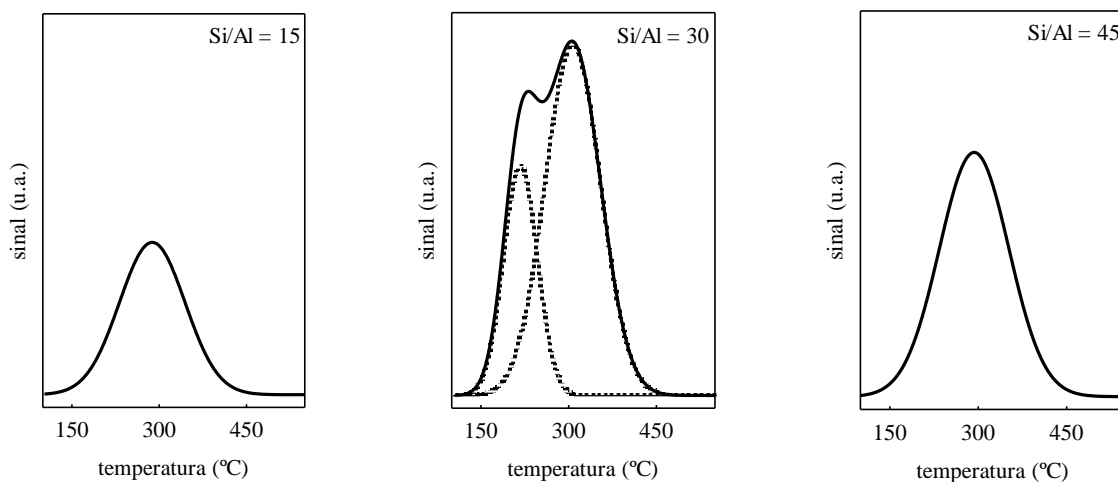


Figura 32 - Perfis de dessorção de amônia da zeólita ZSM-5 com diferentes razões Si/Al.

Foi realizada análise textural dos catalisadores a partir das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a 77 K, Figura 33, e os valores mensurados para as propriedades das zeólitas e dos catalisadores suportados são apresentados na Tabela 10. Considerando os valores obtidos, verifica-se que o aumento da razão provocou o aumento da área específica e do volume total de poros do suporte puro. Contudo, a área de microporos da zeólita com Si/Al = 30 é maior que a mensurada nas amostras com razões distintas. A impregnação de TiO_2 resultou na redução da área específica das zeólitas com razões iguais a 30 e 45, conforme observado quando zeólita Y ou X foram utilizadas. Porém a impregnação da fase ativa gerou aumento da área específica da ZSM-5 com razão Si/Al menor, possivelmente devido à presença de TiO_2 fora dos poros da zeólita. No entanto, em todas as amostras foi observada a redução da área de microporos após a impregnação.

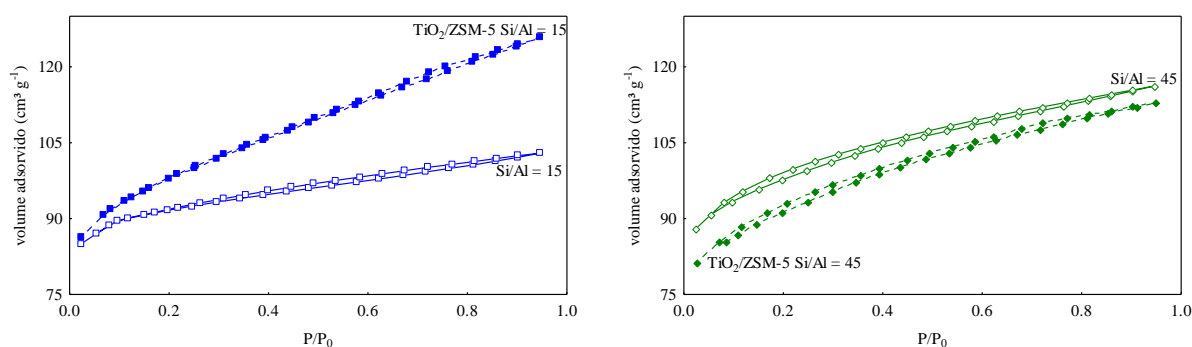


Figura 33 – Isotermas de fisissorção de nitrogênio a 77 K das amostras de ZSM-5 e $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ com razões Si/Al iguais a 15 e 45.

Tabela 10 – Propriedades texturais das amostras de ZSM-5 e TiO₂/ZSM-5 com diferentes razões Si/Al.

Catalisador	Área específica (m ² g ⁻¹)	Constante C _{BET}	Área de Microporos (m ² g ⁻¹)	Volume total de poros (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro médio do poro (Å)	Volume de microporos (cm ³ g ⁻¹)
Si/Al=15	260	-29,8	219	0,159	24,5	0,12
Si/Al=30	274	-34,1	231	0,170	24,8	0,13
Si/Al=45	291	-41,8	204	0,180	24,7	0,11
TiO ₂ /ZSM-5 Si/Al=15	289	-36,0	190	0,195	27,0	0,11
TiO ₂ /ZSM-5 Si/Al=30	245	-40,2	180	0,158	25,8	0,10
TiO ₂ /ZSM-5 Si/Al=45	271	-36,9	171	0,175	25,8	0,10

As imagens de microscopia eletrônica de varredura das zeólitas ZSM-5 sintetizadas com diferentes razões Si/Al puras e após impregnação de TiO₂ são apresentadas na Figura 34. As imagens referentes à ZSM-5 com razão 30 foram apresentadas na Figura 24.

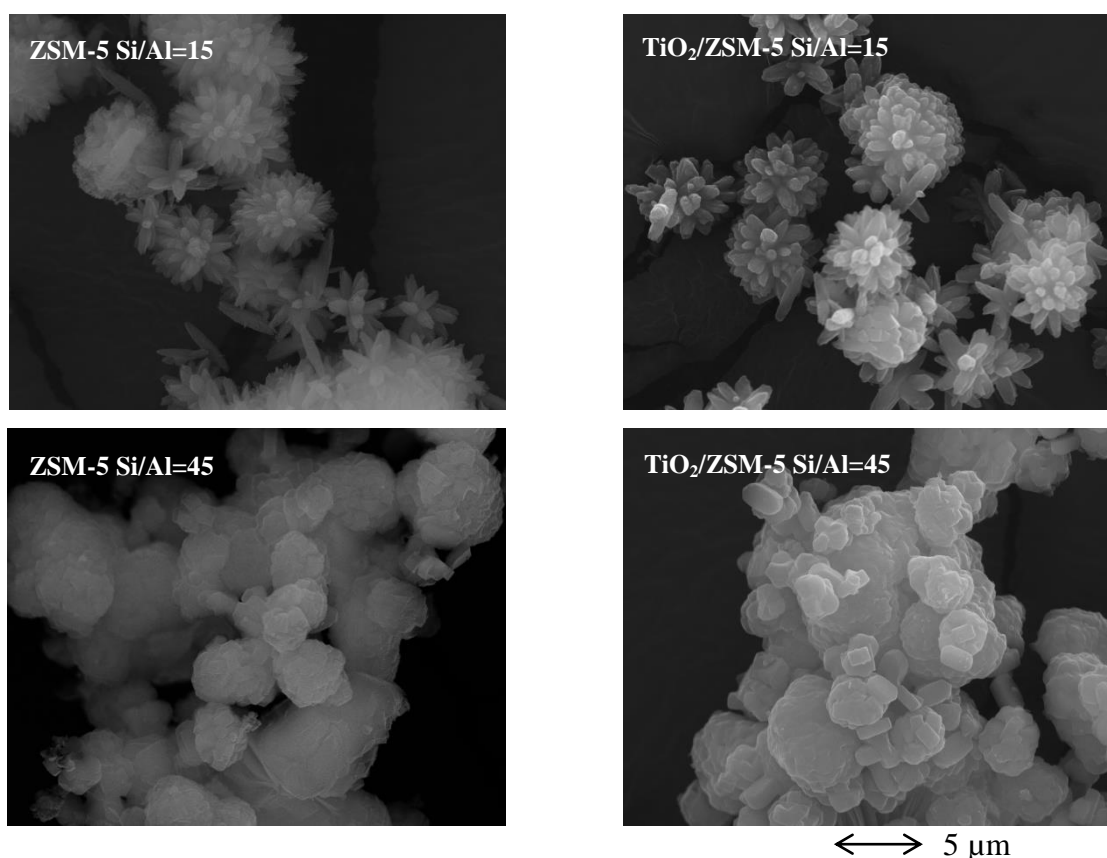


Figura 34 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos suportes e catalisadores com razões Si/Al iguais a 15 e 45.

A morfologia observada na zeólita Si/Al = 45 é muito similar à verificada na amostra com razão intermediária. A amostra Si/Al = 15 apresenta morfologia bastante distinta das demais amostras. Como foi verificado através das análises de espectroscopia na região do infravermelho e de difração de raios X que a estrutura zeolítica foi formada, acredita-se que o elevado teor de alumínio no gel de síntese interferiu na formação dos cristallitos da ZSM-5. Estas imagens podem esclarecer em boa parte os resultados divergentes das demais amostras obtidos para a ZSM-5 Si/Al = 15 nas caracterizações de acidez e propriedades texturais.

Os espectros de absorção dos catalisadores suportados em zeólita ZSM-5 com diferentes razões Si/Al, assim como a energia de *band gap* das amostras podem ser observados na Figura 35. É verificado que os catalisadores com razões iguais a 15 e 45 possuem perfil de absorção de luz e energia de *band gap* similares, ativados por radiação de comprimento de onda de cerca de 360 nm. O catalisador suportado em ZSM-5 de razão Si/Al igual a 30, por outro lado, apresenta a banda de absorção deslocada para comprimentos de onda maiores e valor de *band gap* significativamente inferior.

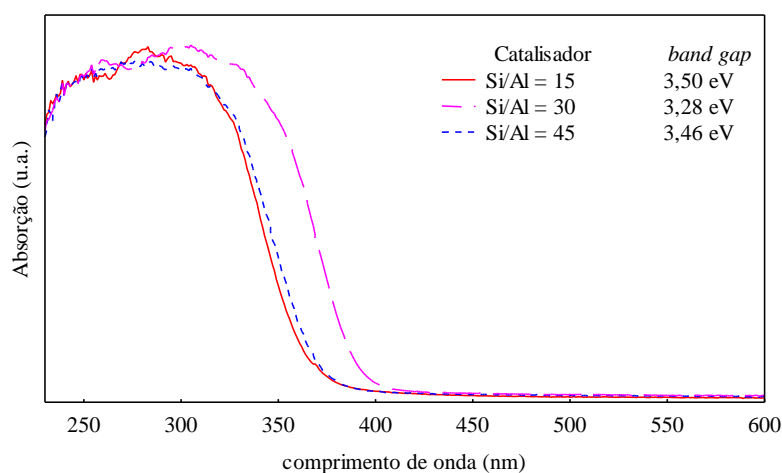


Figura 35 - Espectros de absorção dos catalisadores $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ com diferentes razões Si/Al.

A atividade fotocatalítica determinada pelo percentual de degradação/descoloração de corante azul reativo pode ser visualizada na Figura 36. Apenas o catalisador $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ Si/Al = 30 apresentou atividade na fotodegradação. Este resultado está diretamente associado à não identificação da fase cristalina anatase da titânia nas outras amostras, à morfologia distinta das partículas da zeólita com razão igual a 15 e à menor energia de *band gap* identificada no catalisador com razão Si/Al intermediária.

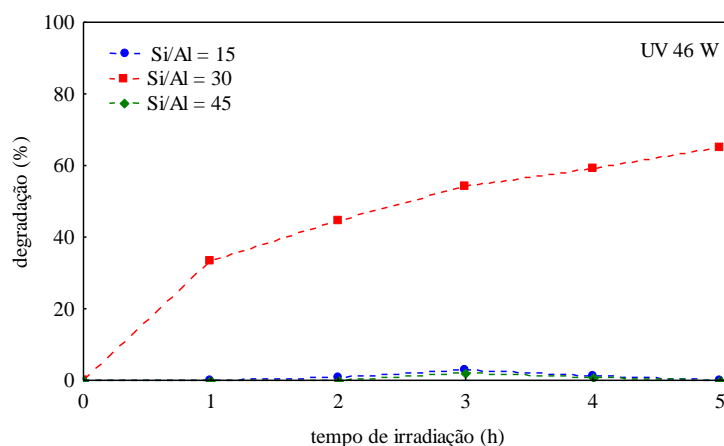


Figura 36 – Degradação de corante empregando catalisador $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ com diferentes razões Si/Al.

4.1.3 Efeito do método de incorporação do TiO_2

Para a avaliação do efeito do método de impregnação da fase ativa foram selecionadas quatro combinações de precursor e metodologia. A zeólita ZSM-5 com razão molar Si/Al de síntese igual a 30 foi empregada como suporte em todos os catalisadores, conforme resultados apresentados na seção anterior. Como precursor foram utilizados isopropóxido ou butóxido de titânio e as metodologias de impregnação aplicadas foram em refluxo ou sol-gel (WANG et al., 2015b). Todas as amostras foram preparadas com teor nominal de TiO_2 de 10% em massa e foram calcinadas a 500°C por 3 h em mufla após a evaporação do solvente na estufa.

O teor mássico de dióxido de titânio foi mensurado nas amostras através de análises de EDS e TXRF. De acordo com os resultados de EDS, o uso do precursor isopropóxido no procedimento em refluxo promoveu a síntese de catalisador com 6,82% e no procedimento em sol-gel com 8,64% de TiO_2 . O precursor butóxido de titânio possibilitou a impregnação de 3,70%, em refluxo, e de 10,83% de TiO_2 , em sol-gel. As medidas realizadas através da técnica de TXRF indicaram teores mássicos de titânia de 10,85% e 10,51%, para precursor isopropóxido em refluxo e sol-gel, respectivamente, e de 11,68% e 8,18%, para precursor butóxido em refluxo e sol-gel. Os valores obtidos por TXRF não diferem muito entre si, sugerindo que teores similares de dióxido de titânio foram impregnados nas amostras. Contudo, os resultados de EDS mostram que os catalisadores preparados pelo procedimento em refluxo possuem menores teores de fase ativa na superfície. A combinação destes resultados indica que quando a impregnação é realizada em refluxo, parte do TiO_2 é depositado nos poros do suporte zeolítico.

Na Figura 37 podem ser observados os espectros de transmitância dos catalisadores na região do infravermelho. Nestes espectros foram identificadas todas as bandas características da zeólita ZSM-5, confirmando que a estrutura do suporte foi mantida em todos os métodos de impregnação utilizados e que não há diferenças significativas entre as amostras, do ponto de vista desta técnica de caracterização.

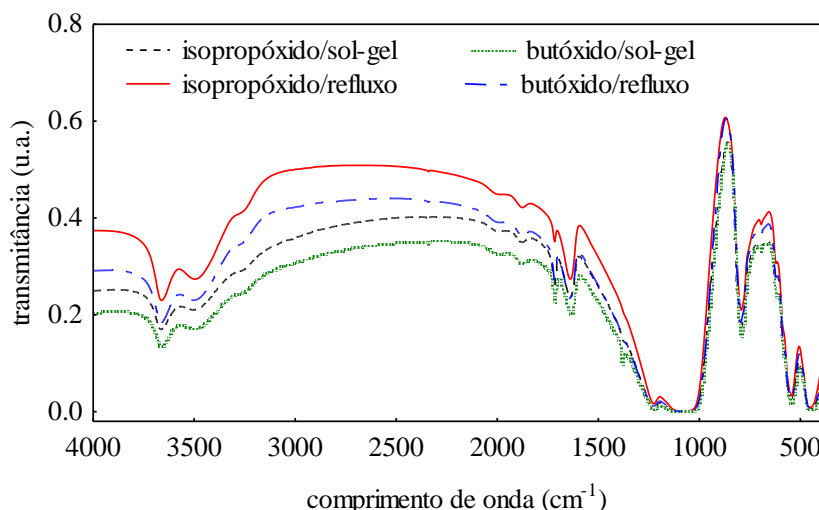


Figura 37 - Espectros de transmitância na região do infravermelho dos catalisadores $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ preparados por diferentes métodos de impregnação.

Os difratogramas de raios X da zeólita ZSM-5 após a impregnação de dióxido de titânio são apresentados na Figura 38. Verifica-se que a estrutura da zeólita foi mantida após a impregnação e que a fase anatase da titânia foi formada em todos os casos avaliados. Foi observada, ainda, pequena redução da intensidade dos picos de difração da zeólita, como é esperado pela incorporação do óxido.

As propriedades texturais das amostras foram calculadas a partir das isotermas de fisissorção de nitrogênio a 77 K e estão relacionadas na Tabela 11. A área específica de todas as amostras apresentou redução após a impregnação da fase ativa. Dentre os catalisadores $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$, a maior área específica foi obtida utilizando o precursor isopropóxido na metodologia em refluxo.

Observa-se que após as impregnações houve redução significativa da área de microporos em relação à zeólita pura. Porém essa redução é mais pronunciada nas amostras preparadas utilizando o procedimento sol-gel, com ambos os precursores. Considerando também os resultados de composição obtidos, acredita-se que através do procedimento de impregnação em refluxo TiO_2 pode ser fixado nos poros da matriz zeolítica em partículas

menores e mais dispersas e que o procedimento em sol-gel promoveu a formação de pequenos aglomerados que obstruíram os microporos da zeólita.

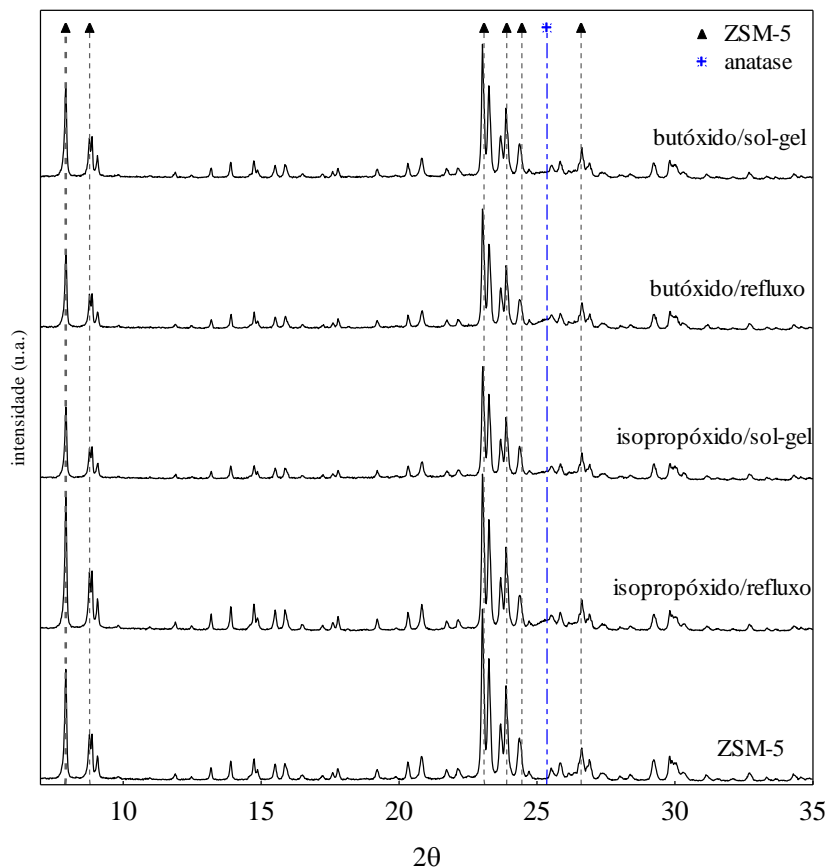


Figura 38 – Difratoogramas de raios X dos catalisadores $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ preparados por diferentes métodos de impregnação.

Tabela 11 – Propriedades texturais dos catalisadores $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ preparados por diferentes métodos de impregnação.

Catalisador	Área específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Constante C_{BET}	Área de Microporos ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume total de poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Diâmetro médio do poro (Å)	Volume de microporos ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
ZSM-5	274	-34,1	231	0,170	24,8	0,13
isopropóxido/refluxo	245	-40,2	180	0,158	25,8	0,10
isopropóxido/sol-gel	219	-37,4	145	0,135	24,7	0,08
butóxido/refluxo	229	-35,2	172	0,145	25,3	0,09
butóxido/sol-gel	222	-43,3	143	0,142	25,5	0,08

As imagens de microscopia eletrônica de varredura são apresentadas na Figura 39. Na imagem do catalisador isopropóxido/refluxo não foi identificada a presença de aglomerados com morfologia distinta da zeólita, indicando que a fase ativa encontra-se bem dispersa no suporte. É possível observar ainda que a formação de aglomerados foi levemente mais pronunciada na amostra isopropóxido/sol-gel, que também apresentou a menor área específica e menor volume de poros dentre os catalisadores avaliados.

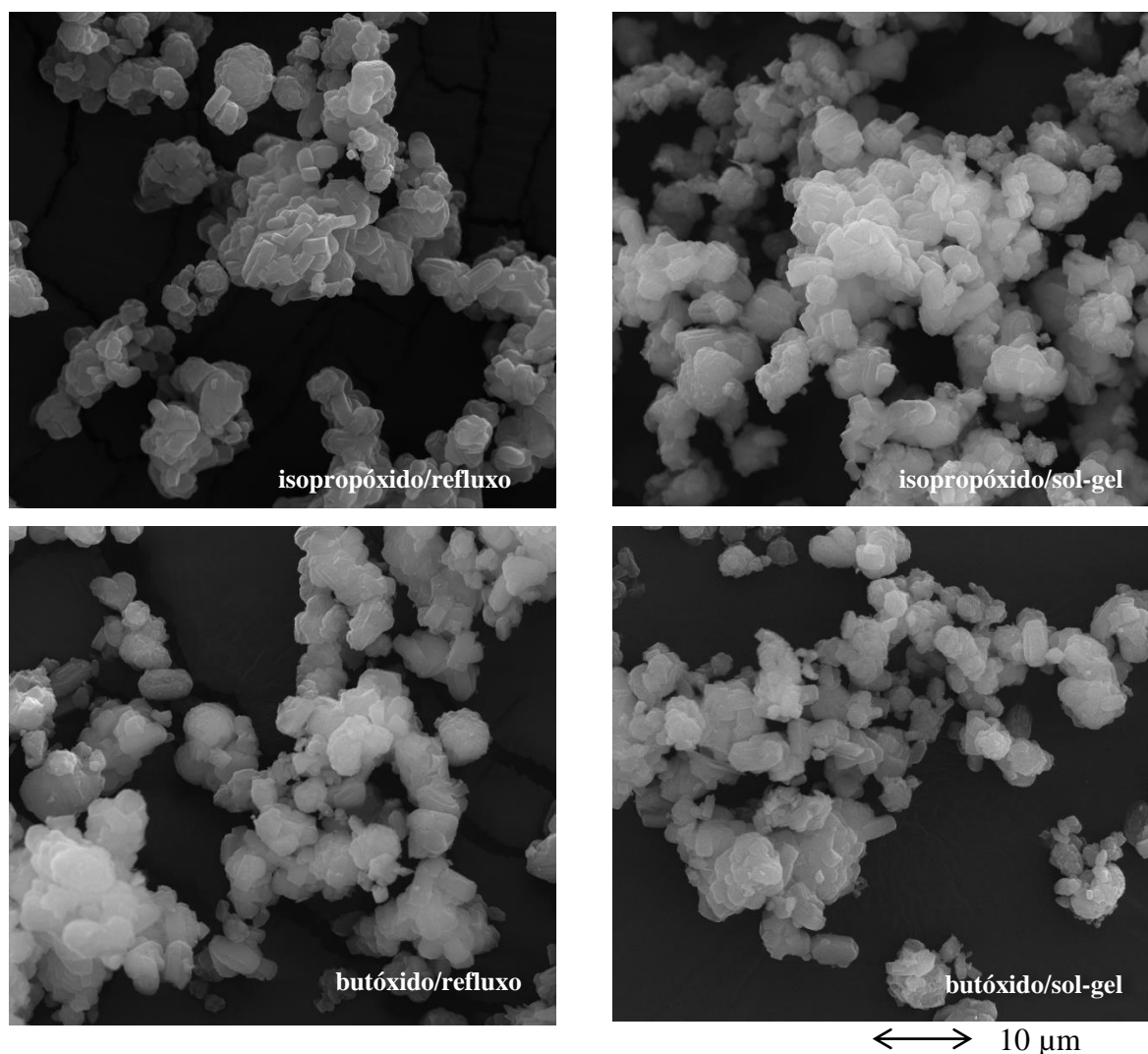


Figura 39 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos catalisadores TiO₂/ZSM-5 preparados por diferentes métodos.

As propriedades de absorção de luz dos catalisadores TiO₂/ZSM-5 foram avaliadas através de espectroscopia fotoacústica. Os espectros de absorção obtidos são apresentados na Figura 40. A amostra preparada a partir do isopropóxido de titânio com impregnação por sol-gel apresenta perfil distinto das demais, com absorção na região da luz visível (comprimento de onda maior que 400 nm). Isto corrobora a cor amarelada conferida à amostra pelo método

de impregnação utilizado. Para este catalisador foi mensurada a menor energia de *band gap*, 3,15 eV. O perfil de absorção e a energia de *band gap* dos catalisadores isopropóxido/refluxo, butóxido/refluxo e butóxido/sol-gel não apresentam diferenças significativas entre si.

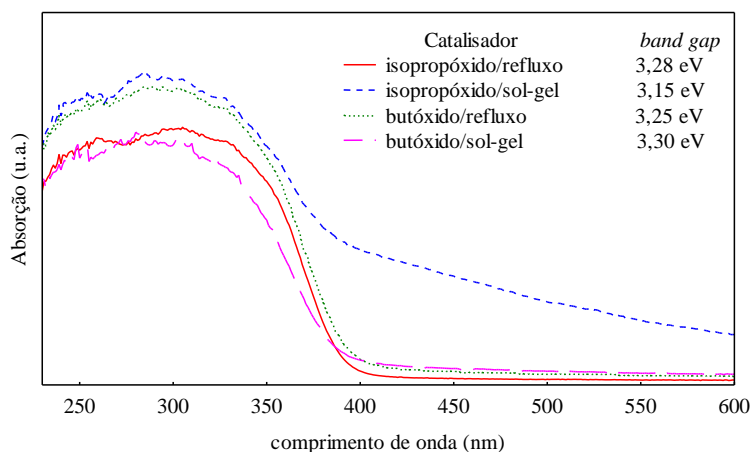


Figura 40 – Espectros de absorção dos catalisadores $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ preparados por diferentes métodos de impregnação.

A avaliação do efeito do método de incorporação do TiO_2 na atividade fotocatalítica foi realizada através de experimento de degradação/descoloração de corante Azul Reativo sob radiação ultravioleta com potência de 46 W, Figura 41. O catalisador em que isopropóxido de titânio foi utilizado como precursor e a impregnação foi realizada pela metodologia em refluxo promoveu degradação consideravelmente superior à obtida com as outras amostras. A maior atividade deste fotocatalisador pode ser atribuída ao menor tamanho dos cristalitos de TiO_2 , evidenciado pela menor redução dos picos de difração do suporte e às maiores áreas específica e de microporos, principais características que o diferem das amostras preparadas por outros métodos de impregnação.

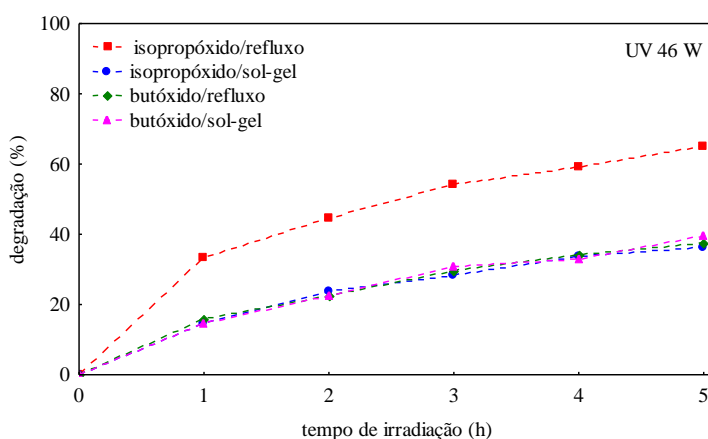


Figura 41 – Degradação de corante empregando catalisadores $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ preparados por diferentes métodos de impregnação.

4.1.4 Efeito do cocatalisador metálico

A zeólita ZSM-5 com razão Si/Al nominal igual a 30 foi utilizada como suporte para a impregnação em refluxo de dióxido de titânio com precursor isopropóxido. A este material suportado, por sua vez, foram incorporados cocatalisadores metálicos para que o efeito destes metais fosse observado nas propriedades e na atividade fotocatalítica. Foram avaliados cobalto, cobre, níquel, zinco, ferro, cério, lantânio, rutênio e paládio como cocatalisadores metálicos. O teor nominal de metal foi de 0,3 % em massa e as amostras foram secas a 80°C.

A estrutura cristalina da zeólita ZSM-5 não foi alterada pela incorporação de nenhum dos metais. Na Figura 42 podem ser observados os espectros de transmitância na região do infravermelho de alguns catalisadores, onde todas as bandas características da zeólita são identificadas. Os difratogramas de raios X obtidos para as amostras contendo cocatalisadores metálicos confirmaram estes resultados.

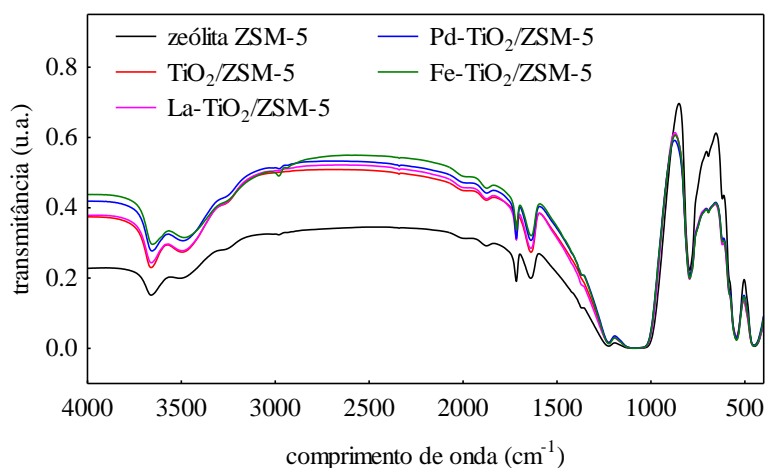


Figura 42 – Espectros de transmitância na região do infravermelho da zeólita pura e do catalisador $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ com e sem cocatalisador metálico.

As propriedades texturais dos catalisadores metal- $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ são apresentadas na Tabela 12. Observa-se que após a incorporação dos cocatalisadores metálicos houve significativa redução da área específica das amostras, em todos os casos. As maiores reduções foram verificadas utilizando cobalto ou zinco como cocatalisador. As incorporações de níquel, cério ou cobre promoveram as menores alterações de área específica no catalisador. As maiores áreas de microporos, por outro lado, foram mensuradas para os catalisadores que contém paládio ou lantânio na composição.

Tabela 12 – Propriedades texturais dos catalisadores metal-TiO₂/ZSM-5.

Catalisador	Área específica (m ² g ⁻¹)	Constante C _{BET}	Área de Microporos (m ² g ⁻¹)	Volume total de poros (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro médio do poro (Å)	Volume de microporos (cm ³ g ⁻¹)
TiO ₂ /ZSM-5	245	-40,2	180	0,158	25,8	0,10
Co-TiO ₂ /ZSM-5	101	-40,9	63	0,084	33,1	0,03
Cu-TiO ₂ /ZSM-5	210	-35,8	139	0,138	26,3	0,08
Ni-TiO ₂ /ZSM-5	216	-37,9	139	0,165	30,5	0,08
Zn-TiO ₂ /ZSM-5	140	-44,2	89	0,108	30,8	0,05
Fe-TiO ₂ /ZSM-5	181	-34,3	135	0,132	29,0	0,08
Ce-TiO ₂ /ZSM-5	213	-42,8	136	0,138	26,0	0,08
La-TiO ₂ /ZSM-5	192	-33,6	149	0,130	27,2	0,08
Ru-TiO ₂ /ZSM-5	172	-36,9	115	0,119	27,7	0,06
Pd-TiO ₂ /ZSM-5	170	-39,7	155	0,116	27,0	0,06

Os espectros de absorção de luz dos fotocatalisadores com a variação do comprimento de onda da irradiação são apresentados na Figura 43.

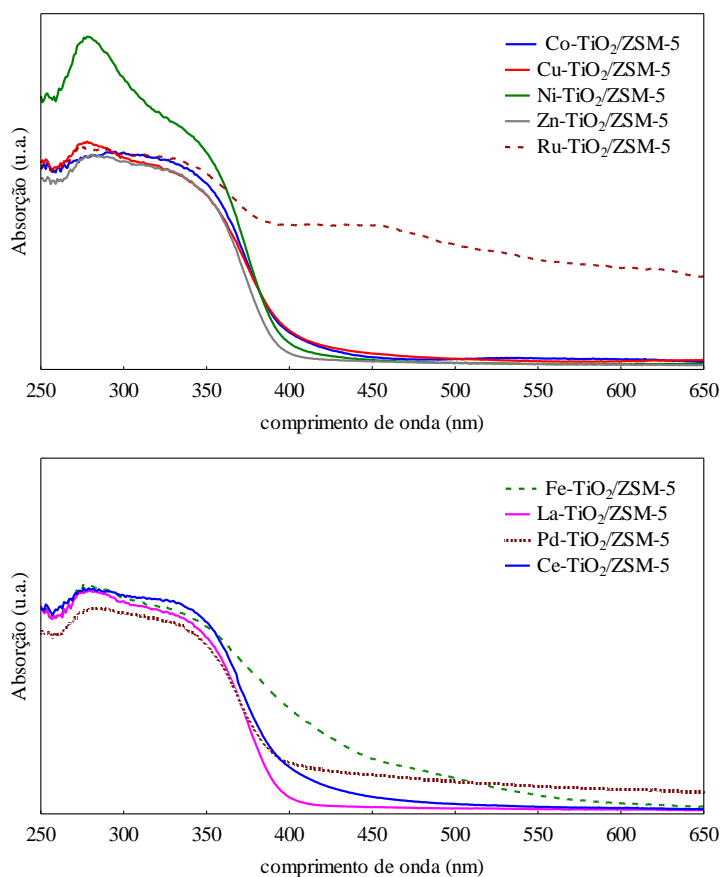


Figura 43 – Espectros de absorção do catalisador TiO₂/ZSM-5 com diferentes cocatalisadores metálicos.

Inicialmente pode-se observar que as amostras que contêm rutênio, ferro ou paládio não atingem imediatamente a linha de base nos comprimentos de onda da região do visível, conforme esperado pela cor conferida às amostras pelo metal utilizado como cocatalisador. Todos os catalisadores apresentam maior absorção de luz em comprimentos de onda menores que 400 nm, indicando que estes materiais necessitam de energia equivalente à de fótons de radiação ultravioleta para promover a separação das espécies carregadas no processo fotocatalítico. A incorporação de ferro possibilitou o maior deslocamento da região de absorção na direção de comprimentos de onda maiores, conseqüentemente menos energéticos.

Os valores de energia de *band gap* obtidos a partir dos espectros de absorção de luz estão apresentados na Tabela 13, juntamente com os resultados de degradação/descoloração do corante. Todos os metais incorporados como cocatalisadores possibilitaram a redução da energia de *band gap* do catalisador TiO₂/ZSM-5. As maiores reduções foram observadas utilizando rutênio, ferro e paládio. Todos os catalisadores apresentaram valores de *band gap* superiores a 1,23 eV e, por essa razão, pode-se afirmar que todos cumprem o requisito básico para a aplicação na fotólise catalítica da água.

Tabela 13 – Energia de *band gap* e degradação/descoloração de corante dos catalisadores metal-TiO₂/ZSM-5

Catalisador	Energia de <i>band gap</i> (eV)	Degradação de corante (%)
TiO ₂ /ZSM-5	3,28	55,0
Co-TiO ₂ /ZSM-5	3,21	19,0
Cu-TiO ₂ /ZSM-5	3,20	45,5
Ni-TiO ₂ /ZSM-5	3,22	39,0
Zn-TiO ₂ /ZSM-5	3,23	40,0
Fe-TiO ₂ /ZSM-5	3,03	52,0
Ce-TiO ₂ /ZSM-5	3,20	30,1
La-TiO ₂ /ZSM-5	3,23	100
Ru-TiO ₂ /ZSM-5	2,98	7,5
Pd-TiO ₂ /ZSM-5	3,19	89,2

Foram realizados experimentos de degradação de corante sob radiação ultravioleta para uma avaliação inicial da atividade fotocatalítica promovida pela incorporação dos diferentes metais. Os resultados podem ser verificados na Tabela 13 e na Figura 44. Comparando com o percentual de degradação/descoloração do corante obtido empregando o catalisador TiO₂/ZSM-5 sem cocatalisador metálico, apenas as amostras em que lantânio ou paládio foram incorporados apresentaram maior atividade fotocatalítica. O catalisador com

ferro promoveu degradação similar à obtida sem metal. A incorporação dos outros seis metais avaliados resultou em redução da atividade no processo de degradação do corante.

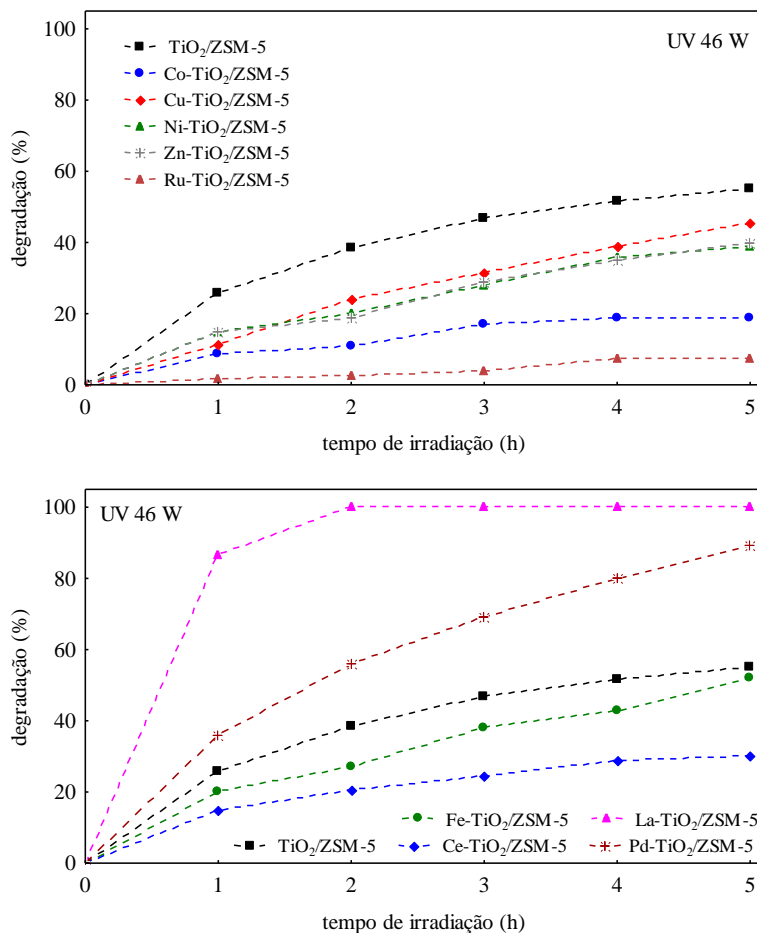


Figura 44 – Degradação/descoloração de corante empregando catalisadores TiO₂/ZSM-5 com diferentes cocatalisadores metálicos.

Os catalisadores TiO₂/ZSM-5 com ferro, lantânio ou paládio foram selecionados como mais promissores para a produção fotocatalítica de hidrogênio. A morfologia destas amostras pode ser observada na Figura 45. Dentre estes catalisadores, aquele em que lantânio foi incorporado aparenta de forma mais pronunciada a formação de aglomerados de partículas.

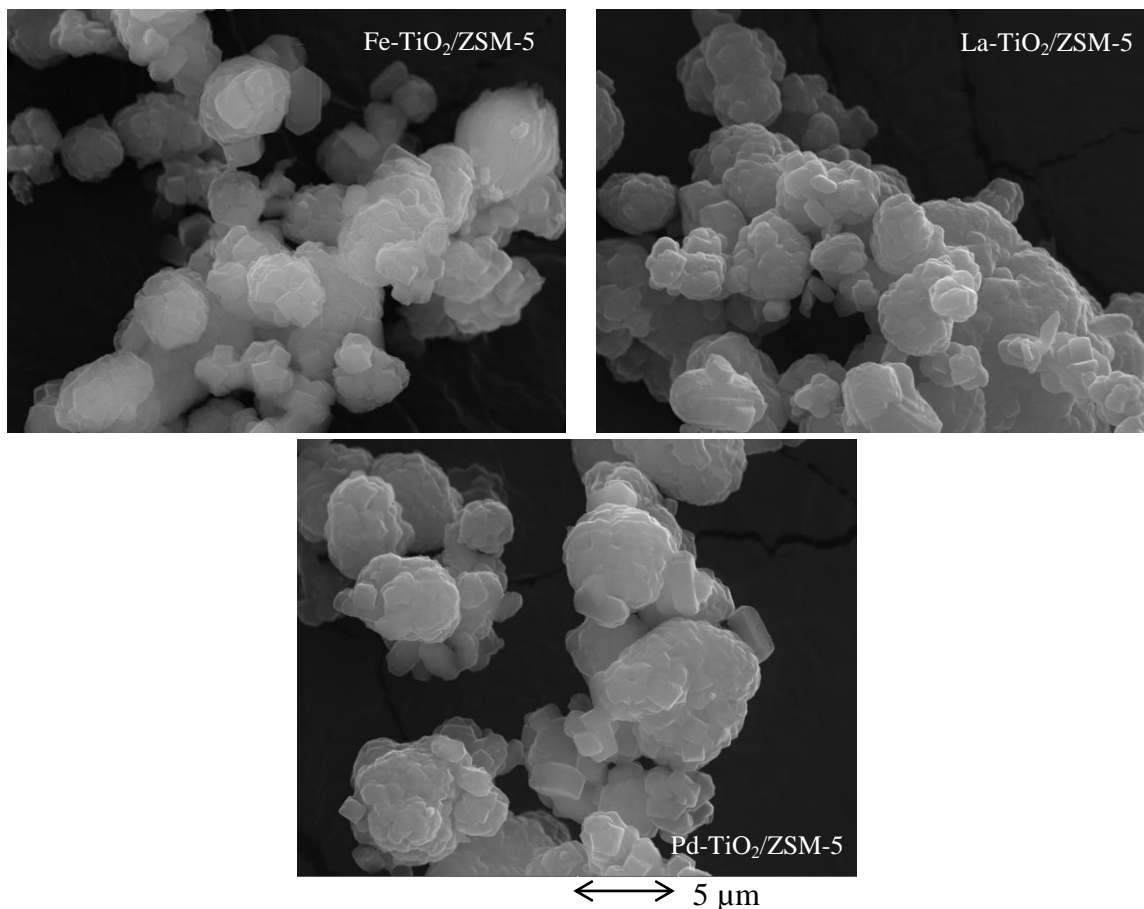


Figura 45 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras com ferro, lantânio ou paládio como cocatalisador.

O efeito da incorporação destes diferentes cocatalisadores metálicos em $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ foi constatado através dos resultados de produção de hidrogênio obtidos, Figura 46.

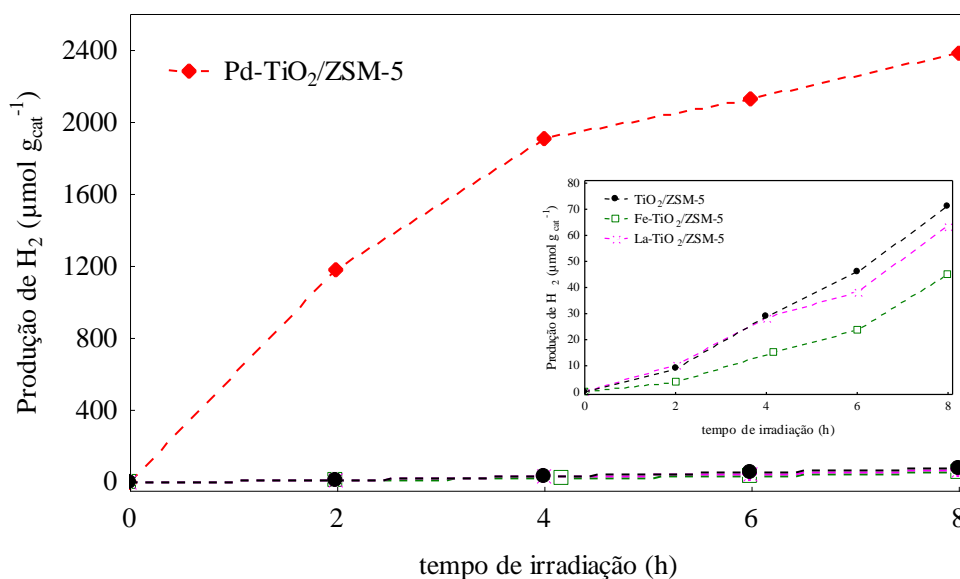


Figura 46 – Produção de hidrogênio obtida empregando Fe, La ou Pd como cocatalisador.

Verificou-se que tanto o uso de ferro quanto de lantânio como cocatalisador reduziram a atividade dos materiais na reação de fotólise catalítica da água, pois promoveram produções de hidrogênio de $45 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$ e $63 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$, respectivamente, após 8 h de irradiação. Ambas as produções obtidas são inferiores à observada sem cocatalisador metálico, $71 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$, nas mesmas condições de reação.

Por outro lado, o emprego de paládio como cocatalisador metálico se revelou bastante eficiente. A produção de hidrogênio observada após 8 h de reação foi de $2,4 \text{ mmol g}_{\text{cat}}^{-1}$, sob fonte de radiação ultravioleta com potência de 18 W. Esse resultado representa um aumento de mais de 33 vezes a produção de hidrogênio obtida sem o cocatalisador metálico. Alguns fatores podem ser destacados como razões para a elevada produção de hidrogênio observada utilizando paládio como cocatalisador. Dentre eles estão a eletronegatividade do paládio, as propriedades do catalisador sintetizado e a afinidade do metal com o hidrogênio.

É importante lembrar que, de acordo com a definição de Pauling (HINZE, 1999), a eletronegatividade é a capacidade de um átomo em uma molécula de atrair elétrons para si. Assim, considerando o mecanismo do processo fotocatalítico quanto mais eletronegativo o metal, maior deve ser a probabilidade de este atuar como capturador de elétrons (HAMEED *et al.*, 2004). Dos três metais avaliados, o paládio é o que apresenta a maior eletronegatividade, 2,2 unidades de Pauling (1,8 para ferro e 1,1 para lantânio) (HINZE, 1999).

Mas por que a degradação de corante foi maior utilizando lantânio e a produção de hidrogênio foi maior empregando paládio? A principal causa está na afinidade destes metais com os íons reagentes das reações de superfície nos dois processos fotocatalíticos considerados. A produção de hidrogênio ocorre pela redução do íon H^+ que reage com um elétron excitado pela absorção de luz. Por sua vez, a degradação do corante ocorre pela formação de radicais $\bullet\text{OH}$, que são responsáveis pela oxidação dos compostos orgânicos em solução (ZANGENEH *et al.*, 2015). O paládio possui elevada afinidade com o hidrogênio (ADAMS e CHEN, 2011) e o lantânio, por sua vez, com os radicais $\bullet\text{OH}$ (ÖKTE e YILMAZ, 2009b). No caso da fotodegradação a afinidade do metal com o radical foi o fator mais relevante na definição da atividade do catalisador. No caso da produção de hidrogênio a afinidade do metal com o íon H^+ atuou em sinergia com a capacidade do paládio de atrair elétrons.

4.1.5 Efeito do sensibilizador HPA

Em vista dos efeitos de aumento da atividade fotocatalítica relatados na literatura para a reação de fotólise catalítica da água após a impregnação de heteropoliácido (HPA) como sensibilizador do semiconductor para luz visível (CHATTI *et al.*, 2010; NAJAFABADI e TAGHIPOUR, 2014; RAYALU *et al.*, 2007), este composto foi incorporado ao catalisador. Utilizando paládio como cocatalisador foi verificado que o efeito do emprego de sensibilizador HPA na produção fotocatalítica de hidrogênio era de redução da atividade do catalisador.

Para confirmar este resultado, foram sintetizados catalisadores de La-TiO₂/ZSM-5, pois este metal apresentou a maior atividade na degradação de corante, com diferentes teores de HPA. Ácido fosfomolibdico foi utilizado como HPA e impregnado no catalisador em teores mássicos de 3%, 6%, 9% e 12%. Não foram observadas mudanças nas propriedades estruturais do catalisador, após a incorporação do sensibilizador.

As propriedades texturais dos catalisadores com diferentes teores de HPA são apresentadas na Tabela 14. Apenas na amostra com 9% de HPA foram observadas alterações relevantes nas propriedades após a impregnação do sensibilizador. Em todas as amostras foi verificada redução da área de microporos e do volume total de poros, indicando a obstrução destes pela deposição das partículas de HPA.

Tabela 14 – Propriedades texturais dos catalisadores HPA-La-TiO₂/ZSM-5.

Catalisador	Área específica (m ² g ⁻¹)	Constante C _{BET}	Área de Microporos (m ² g ⁻¹)	Volume total de poros (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro médio do poro (Å)	Volume de microporos (cm ³ g ⁻¹)
sem HPA	192	-33,6	149	0,130	27,2	0,08
3% HPA	201	-32,8	146	0,138	27,56	0,08
6% HPA	191	-36,1	142	0,121	25,34	0,08
9% HPA	152	-31,4	116	0,094	24,76	0,07
12% HPA	185	-33,4	135	0,116	25,18	0,08

Efeitos positivos da incorporação de HPA foram observados nas propriedades de absorção de luz dos catalisadores, Figura 47. Com a adição de 3% em massa de HPA, o catalisador La-TiO₂/ZSM-5 apresentou redução da energia de *band gap* de 3,23 eV para 3,08 eV. Essa redução é proporcional ao teor de HPA, sendo que o menor valor de *band gap* foi obtido quando o maior teor de sensibilizador foi incorporado.

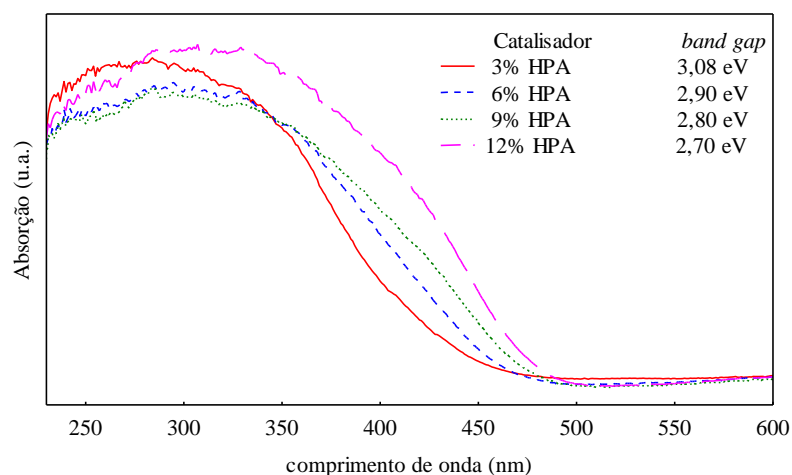


Figura 47 – Espectros de absorção dos catalisadores diferentes teores de HPA.

Contudo, na avaliação da atividade fotocatalítica pela degradação de corante Azul Reativo C.I. 250, Figura 48, foram confirmados os efeitos negativos da adição de HPA. Quanto maior o teor de HPA incorporado no catalisador de lantânio e dióxido de titânio, menor a degradação do corante obtida. A impregnação de 3% em massa de HPA resultou em degradação de 27% e de 6% de HPA em degradação de 10%. Teores maiores promoveram descoloração de apenas 5% do corante. Os valores são todos muito inferiores à degradação total obtida sem a adição de HPA, reiterando que a utilização deste composto não contribui para a melhora da atividade do fotocatalisador.

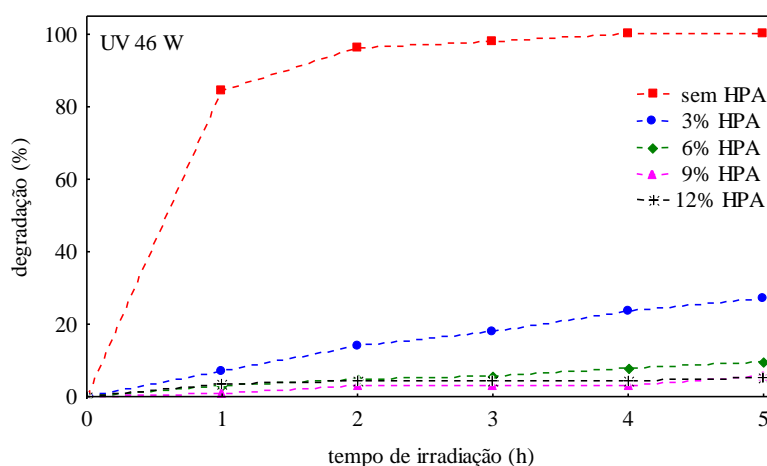


Figura 48 – Degradação/descoloração de corante empregando catalisadores HPA-La-TiO₂/ZSM-5.

Foram realizados testes de degradação de corante utilizando o cobalto como cocatalisador metálico (como verificado na literatura) e os resultados foram similares. Com 8% em massa de HPA o catalisador não promoveu degradação alguma de corante. O efeito do

HPA também foi avaliado na reação de produção de hidrogênio combinado com lantânio como cocatalisador. A adição de 6% de HPA reduziu a produção de hidrogênio de $63 \mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ para $7 \mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$.

Dentre as possíveis causas para o efeito observado podem ser citados o bloqueio dos sítios ativos do dióxido de titânio; método de impregnação não ideal; recombinação do HPA em solução (pelo uso de pH maior que 5 nos testes fotocatalíticos) e lixiviação do HPA (devido ao emprego de solvente polar) (SU e GUO, 2014).

4.2 Etapa 2: Variáveis de síntese do catalisador metal-TiO₂/zeólita

4.2.1 Temperatura de calcinação

A compreensão dos fatores envolvidos no processo de produção de hidrogênio a partir da fotólise da água, como as condições de síntese dos catalisadores, é uma das formas mais promissoras para o desenvolvimento de sistemas mais ativos. Nesse sentido, foi sintetizado o catalisador de dióxido de titânio suportado em zeólita ZSM-5 e avaliado o efeito da temperatura de calcinação do material tanto nas propriedades físico-químicas quanto na atividade fotocatalítica. O teor nominal de TiO₂ utilizado foi de 28%. Foram analisadas amostras calcinadas a 400 °C (TC400), 500 °C (TC500) e 600 °C (TC600).

Os difratogramas de raios X da zeólita ZSM-5 sintetizada para esta etapa do trabalho e empregada como suporte, assim como das amostras após a impregnação de dióxido de titânio e posterior calcinação em diferentes temperaturas são apresentados na Figura 49. Os picos de reflexão característicos da estrutura MFI foram identificados em todas as amostras, indicando a formação da zeólita ZSM-5 e manutenção de sua estrutura após a impregnação de dióxido de titânio (FRANTZ *et al.*, 2016; MORENO-RECIO *et al.*, 2016). É possível observar, ainda, nos difratogramas de raios X de todas as amostras com dióxido de titânio o pico de reflexão característico da fase anatase do óxido, em $2\theta = 25,4^\circ$ (KAMEGAWA *et al.*, 2013). Com o aumento da temperatura de calcinação verifica-se o aumento da cristalinidade da fase anatase, já que o pico característico apresenta-se mais alto e mais estreito na amostra TC600. Além disso, não foram encontrados picos de difração característicos da fase rutilo do óxido, que não é ativa na fotólise catalítica da água.

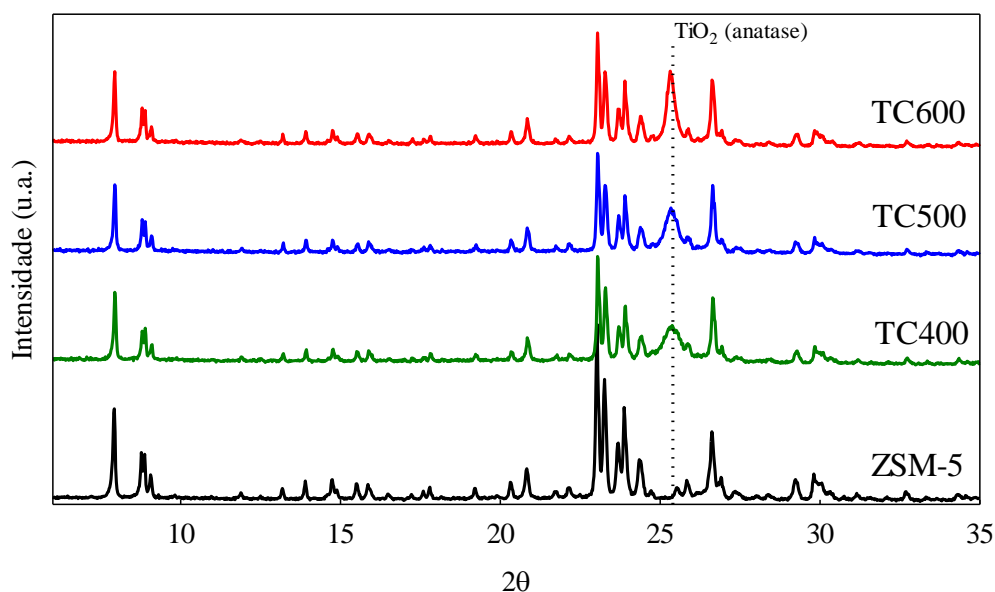


Figura 49 - Difratogramas de raios X do suporte zeolítico e das amostras TC400, TC500 e TC600.

As propriedades texturais dos materiais estão relacionadas na Tabela 15 e as isotermas de adsorção de nitrogênio na Figura 50. A isoterma obtida para a zeólita ZSM-5 pura possui perfil típico de material microporoso. Após a impregnação de dióxido de titânio as amostras passaram a apresentar histereses típicas de mesoporos, devido à incorporação do material no suporte zeolítico. Há diferenças significativas nas propriedades texturais, como evidenciado pelas isotermas, entre a amostra calcinada a 400 °C e as amostras calcinadas a 500 °C e 600 °C. Acredita-se que no catalisador $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ submetido ao tratamento térmico mais brando não ocorra a completa remoção do precursor do dióxido. Esta hipótese baseia-se principalmente no maior volume de nitrogênio adsorvido por essa amostra, relacionado com a existência de material amorfo, coerente com os resultados observados através da difração de raios X.

Tabela 15 – Propriedades texturais dos catalisadores TC400, TC500 e TC600.

Amostra	Área específica (m ² /g)	Constante C _{BET}	Volume total de poros (cm ³ /g)	Raio médio do poro (Å)
ZSM-5	220	-32,37	0,126	11,5
TC400	258	-174,5	0,235	18,2
TC500	186	-34,05	0,139	14,9
TC600	174	-33,37	0,128	14,7

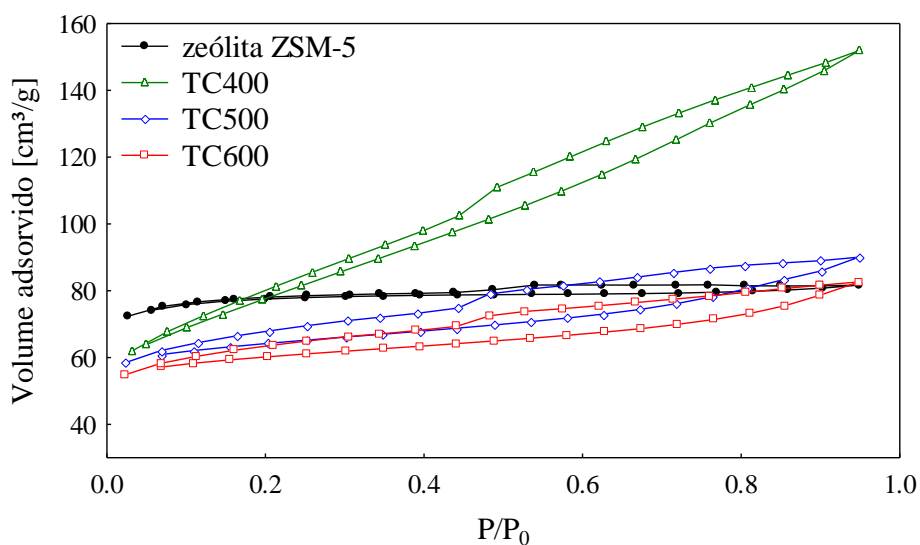


Figura 50 - Isotermas de fisissorção de nitrogênio do suporte e das amostras TC400, TC500 e TC600.

A perda de massa do catalisador suportado com o aumento da temperatura foi avaliada por análise termogravimétrica e pode ser observada na Figura 51. Verifica-se inicialmente uma rápida redução de massa da amostra, possivelmente relacionada à remoção de água do catalisador, até 150 °C. Em seguida observa-se uma região de temperatura em que a perda de massa ocorre mais lentamente e que pode estar relacionada à remoção do precursor de titânio da amostra. Neste caso, a remoção do isopropóxido é finalizada entre 400 °C e 500 °C, confirmando a hipótese sugerida a partir das propriedades texturais das amostras de que nem todo precursor foi removido na calcinação mais branda. Entre 500 °C e 600 °C já não ocorre perda de massa significativa do catalisador.

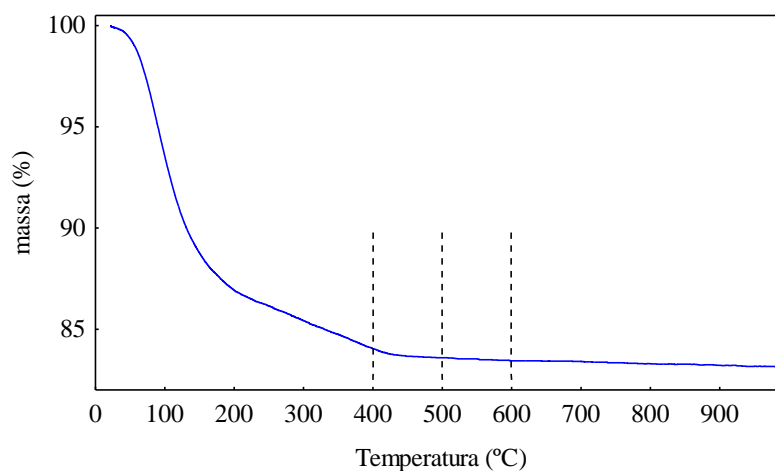


Figura 51 - Perfil de perda de massa do catalisador $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ com o aumento da temperatura.

As propriedades de absorção de luz dos catalisadores foram obtidas através de espectroscopia fotoacústica e são apresentadas na Figura 52. É possível confirmar com estes resultados que o dióxido de titânio é a fase ativa do catalisador e que a zeólita ZSM-5 atua como suporte do material, pois esta, individualmente, não apresenta absorção significativa de luz para promover o processo fotocatalítico. A comparação das amostras calcinadas em diferentes temperaturas indica, assim como observado nos resultados de outras técnicas de caracterização, que o material calcinado a 400 °C possui propriedades distintas das amostras submetidas a tratamento térmico mais severo. Esta amostra (TC400) apresenta maior absorção de luz em todo o espectro de comprimento de onda avaliado. Uma possível razão para este resultado é, novamente, a existência de precursor na amostra, que pode conferir uma cor amarelada muito sutil ao catalisador, ocasionando o deslocamento observado no espectro de fotoacústica.

A partir dos espectros de absorção dos catalisadores foi calculada a energia de *band gap* dos materiais. A calcinação a 400 °C promoveu a síntese de catalisador TiO₂/ZSM-5 com energia de *band gap* igual a 3,15 eV, enquanto que o aumento da temperatura do tratamento térmico para 500 °C e 600 °C aumentou o *band gap* do material para 3,17 eV nos dois casos. Estes resultados corroboram a afirmação feita a partir dos difratogramas de raios X de que o dióxido de titânio encontra-se na fase anatase, pois a energia de *band gap* desta fase indicada na literatura é 3,2 eV (KUDO e MISEKI, 2009), muito similar ao verificado nas amostras analisadas.

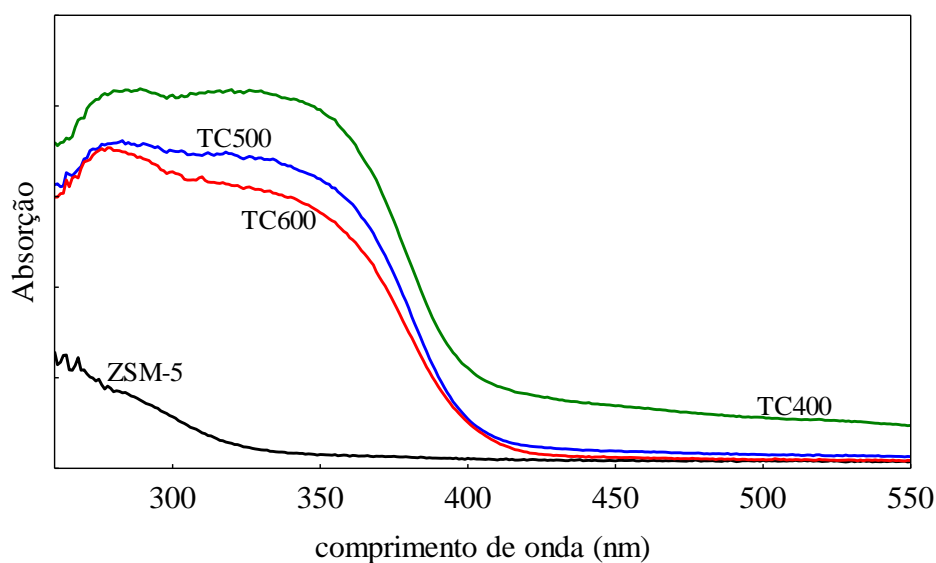


Figura 52 - Espectros de absorção de luz por fotoacústica da zeólita e dos catalisadores TC400, TC500 e TC600.

A observação conjunta dos resultados das caracterizações dos catalisadores indica quais são as possíveis modificações que ocorrem nas propriedades físico-químicas do material com o aumento da temperatura e quais os prováveis processos envolvidos. A Figura 53 apresenta um resumo das etapas sugeridas pela avaliação dos resultados obtidos com a variação da temperatura de calcinação.

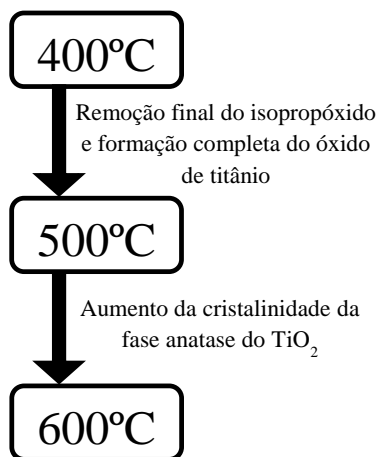


Figura 53 – Possíveis etapas ocorridas no catalisador $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ com o aumento da temperatura de calcinação.

Acredita-se, com base nas propriedades texturais, na perda de massa e no espectro de fotoacústica, que a remoção completa do precursor de titânio ocorra entre 400 °C e 500 °C. Contudo, como foi observada a existência de dióxido de titânio na fase anatase no difratograma de raios X e através da energia de *band gap* da amostra TC400, é possível afirmar que a maior parte do isopropóxido pode ser convertida a óxido em temperaturas entre 150 °C e 400 °C.

Por outro lado, os resultados indicaram poucas diferenças entre as propriedades físico-químicas das amostras TC500 e TC600. A maior modificação foi observada nos difratogramas de raios X, que mostram o aumento da cristalinidade do dióxido de titânio com o aumento da temperatura. A maior cristalinidade foi provocada pelo ordenamento da estrutura cristalina do óxido possibilitado pela maior energia disponível.

Os catalisadores calcinados a 400 °C, 500 °C e 600 °C foram empregados na reação de fotólise catalítica da água para a avaliação do efeito da temperatura de calcinação na produção de hidrogênio. Os experimentos foram realizados a 30 °C, com concentração de catalisador de 1 g L^{-1} , utilizando etanol como reagente de sacrifício (10% em volume) e como fonte de

radiação uma lâmpada de luz UVC com potência de 18 W. A produção de hidrogênio foi mensurada após 6 h de exposição do meio à luz e é apresentada na Tabela 16.

Tabela 16 – Produção de hidrogênio a partir da fotólise catalítica da água empregando catalisadores TC400, TC500 e TC600.

Catalisador	Produção H ₂ ($\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$)
TC400	30
TC500	41
TC600	57

Foi verificado que com o aumento da temperatura de calcinação do catalisador TiO₂/ZSM-5 a produção de hidrogênio aumentava significativamente. Dentre as propriedades físico-químicas citadas na literatura como mais relevantes na determinação da atividade fotocatalítica de um material encontram-se, especialmente, cristalinidade, área específica e energia de *band gap* (CHAN *et al.*, 2014; HAKAMIZADEH *et al.*, 2014). Observando os resultados de produção de hidrogênio obtidos empregando as amostras calcinadas em diferentes temperaturas e as propriedades verificadas através das técnicas de caracterização destes materiais, é possível assumir que, neste caso, a cristalinidade da fase ativa é o fator com maior influência na eficiência do processo fotocatalítico avaliado. A semelhança entre as propriedades físico-químicas das amostras TC500 e TC600, com exceção da cristalinidade da fase anatase, e a significativa diferença na produção de hidrogênio obtida são os resultados que sustentam essa conclusão. Sendo assim, dentre as condições analisadas, o tratamento térmico a 600 °C foi considerado o mais promissor para a síntese de material com maior atividade fotocatalítica para a produção de hidrogênio.

4.2.2 Composição de síntese dos catalisadores

Além da temperatura de calcinação, os teores nominais de fase ativa e cocatalisador metálico são variáveis de síntese que afetam significativamente a atividade dos fotocatalisadores. Assim, foi realizada uma série de experimentos com o objetivo de avaliar os efeitos da composição de síntese do catalisador Pd-TiO₂/ZSM-5 tanto nas propriedades físico-químicas do material quanto na atividade na produção de hidrogênio a partir da fotólise catalítica da água. Os catalisadores suportados em ZSM-5 com diferentes teores de paládio e de dióxido de titânio foram sintetizados conforme planejamento de experimentos (Tabela 6).

Após a impregnação de TiO_2 as amostras foram calcinadas a $600\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura em que a maior atividade fotocatalítica foi verificada na etapa anterior do trabalho. Não foi realizada nova calcinação após a incorporação do paládio.

Os catalisadores foram caracterizados através de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, Figura 54. Os espectros das amostras foram divididos em três gráficos para facilitar a visualização. São apresentados três espectros de transmitância do catalisador 0,8-28 (a, b e c), que correspondem às réplicas de síntese preparadas.

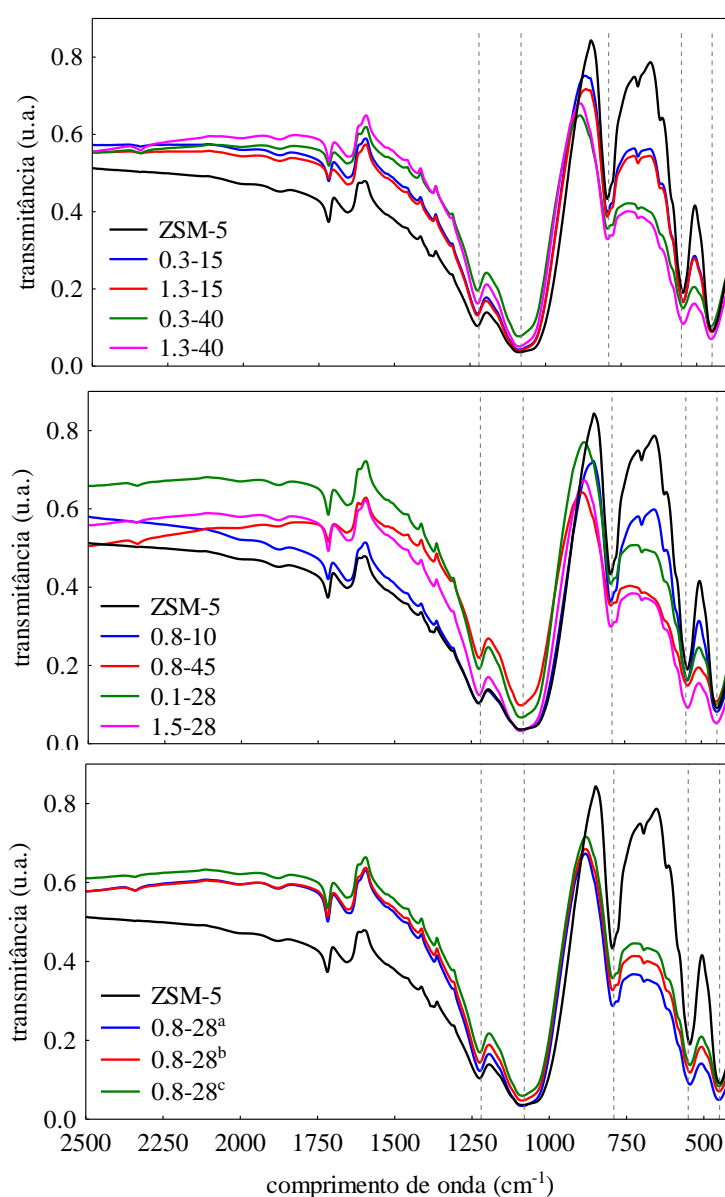


Figura 54 – Espectros de transmitância do suporte e das amostras de $\text{Pd-TiO}_2/\text{ZSM-5}$ com diferentes composições, sendo (a, b, c) as réplicas de síntese do catalisador na condição central.

No espectro de transmitância da zeólita ZSM-5 foram identificadas as bandas características do material. Observam-se as bandas em 550 e 1220 cm^{-1} características da presença de anéis duplos de cinco membros (KIM *et al.*, 2013; MOHAMED *et al.*, 2005). Também são observadas as bandas em 450, 790 e 1080 cm^{-1} , atribuídas à deformação angular das ligações T-O dos tetraedros internos da zeólita, ao estiramento das ligações externas T-O e ao estiramento assimétrico das ligações internas Si-O-T, respectivamente (T = Si ou Al) (FRANTZ *et al.*, 2016; MOHAMED *et al.*, 2005).

Nos espectros de transmitância das amostras de fotocatalisadores de Pd-TiO₂/ZSM-5 não foi verificado deslocamento das bandas características do suporte zeolítico, indicando que a estrutura da ZSM-5 foi mantida após as incorporações de dióxido de titânio e de paládio. Não foram identificadas bandas entre 950 e 960 cm^{-1} , faixa atribuída às ligações Ti-O-Si (ÖKTE e YILMAZ, 2009a), o que sugere não ter ocorrido interação química significativa entre a fase ativa e o suporte.

A estrutura cristalina dos catalisadores de Pd-TiO₂/ZSM-5 foi avaliada a partir de difratogramas de raios X, Figura 55. Foram identificados os picos de reflexão característicos da estrutura MFI ($2\theta = 7,9; 8,9; 23,13; 23,8$ e $24,8^\circ$) (FRANTZ *et al.*, 2016), indicando a estrutura da zeólita ZSM-5, utilizada como suporte, e sua manutenção após a impregnação de dióxido de titânio e de paládio, assim como observado nos espectros de transmitância das amostras. Foi identificado ainda o pico de reflexão característico do plano (101) da fase anatase do dióxido de titânio, em 2θ igual a $25,4^\circ$ (JIANG *et al.*, 2016; KAMEGAWA *et al.*, 2013), nas amostras com teor do óxido igual ou superior a 15%. Acredita-se que o pico característico da fase anatase não foi visualizado no difratograma do catalisador 0,8-10 devido ao teor nominal do óxido ser o menor da faixa avaliada, 10%, o que pode ter gerado menores cristalitos. Não foram identificados picos relacionados ao paládio.

A partir dos difratogramas de raios X das amostras, foi calculado o diâmetro de cristalito da fase anatase do dióxido de titânio, Tabela 17. Houve aumento do diâmetro do cristalito com o aumento do teor de dióxido de titânio, porém o aumento observado não foi linear. A variação do teor de cocatalisador metálico por sua vez provocou pouco efeito nesta propriedade, pois catalisadores com teores iguais do óxido, mas com diferentes concentrações de paládio apresentaram valores muito similares de tamanho de cristalito de TiO₂. A exceção é o catalisador 1,5-28, que apresentou tamanho de cristalito um pouco maior que as outras amostras com o mesmo teor de óxido.

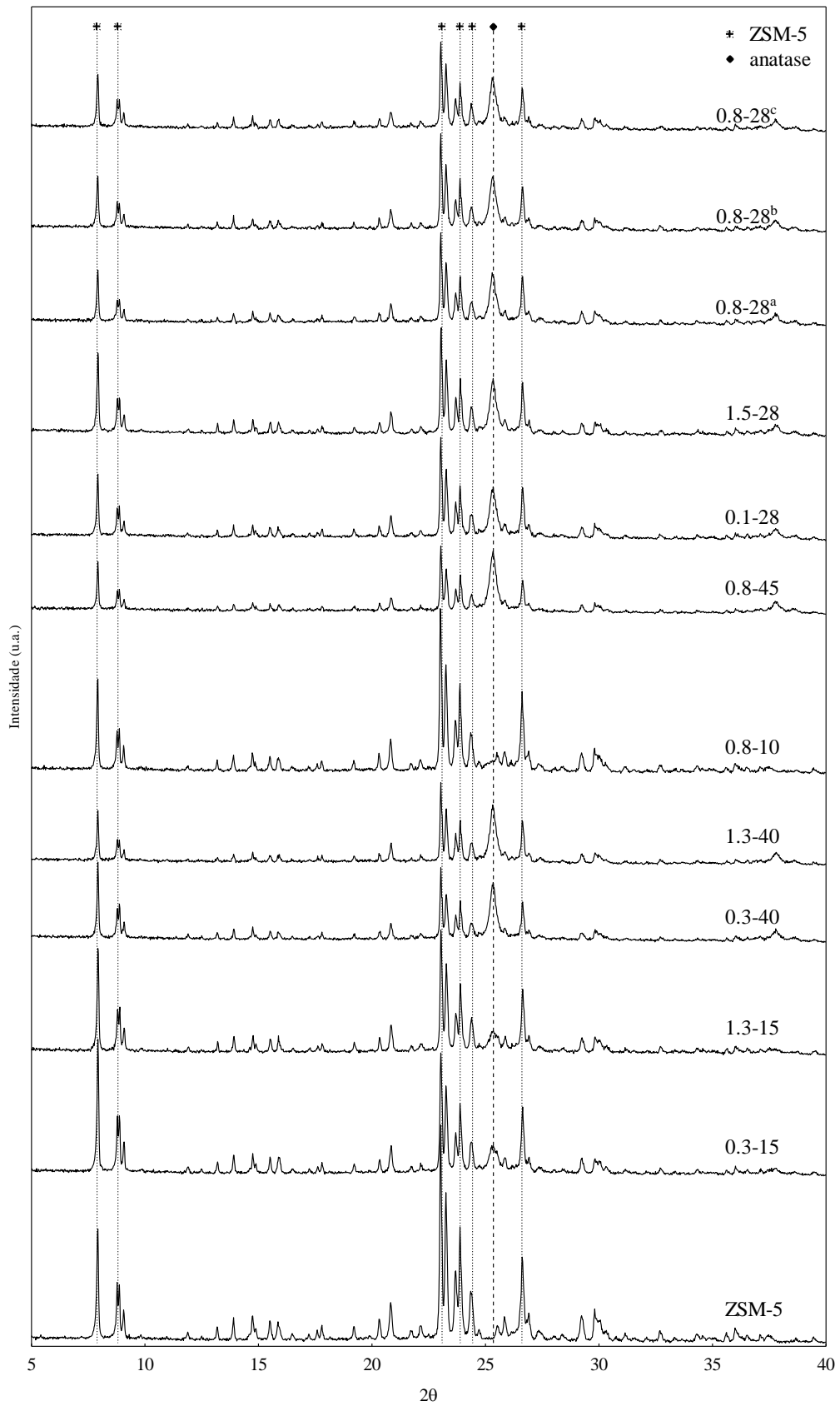


Figura 55 - Difratoformas de raios X da zeólita ZSM-5 e dos catalisadores Pd-TiO₂/ZSM-5 sintetizados, sendo (a, b, c) as réplicas de síntese do catalisador na condição central.

Tabela 17 – Diâmetro do cristalito de anatase nos catalisadores.

Catalisador	Diâmetro do cristalito de TiO ₂ anatase (nm)
ZSM-5	-
0,3-15	18,741
1,3-15	18,316
0,3-40	29,848
1,3-40	29,847
0,8-10	- ⁽¹⁾
0,8-45	26,861
0,1-28	26,864
1,5-28	27,789
0,8-28*	26,862 ± 0,001**

*Condição central; **Valor médio e intervalo de confiança;

⁽¹⁾Não foi identificado pico de difração do TiO₂ nesta amostra.

Na determinação do modelo que represente o diâmetro de cristalito de anatase em função da composição nominal do catalisador foi verificado inicialmente, a partir dos resultados dos cálculos do planejamento, que esta propriedade é influenciada exclusivamente pelo teor de dióxido de titânio, como era esperado. A não significância do percentual de cocatalisador metálico no modelo, com 95 % de confiança, está diretamente associada ao erro experimental da determinação do diâmetro de cristalito (intervalo de confiança de ±0,001), pois este é da mesma ordem do efeito causado pela variação do teor de paládio. Assim os parâmetros do modelo foram estimados novamente, considerando apenas os efeitos linear e quadrático do teor de TiO₂.

O modelo obtido para o diâmetro de cristalito de anatase em função do teor de dióxido de titânio é apresentado na Equação 4, sendo os valores das variáveis independentes considerados na forma normalizada. O ajuste do modelo aos valores obtidos experimentalmente, com R² igual a 0,982, pode ser verificado na Figura 56. Observa-se que com o aumento do teor de dióxido de titânio o diâmetro dos cristalitos de anatase cresce até atingir um máximo, e decresce a partir deste ponto. É provável que este efeito seja causado pela aglomeração de partículas de titânia em catalisador com teores elevados do óxido.

$$\text{Diâmetro do cristalito de anatase} = 4,65(\%TiO_2) - 5,34(\%TiO_2)^2 + 28,4 \quad (\text{Eq. 4})$$

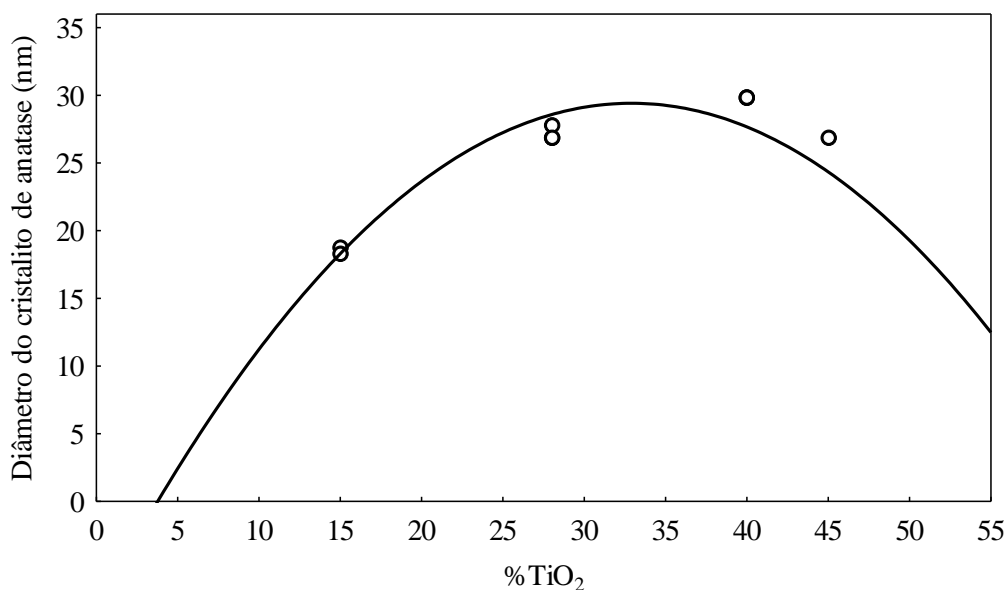


Figura 56 – Modelo para o diâmetro do cristalito de anatase em função da composição nominal do catalisador.

Para a avaliação das propriedades texturais da zeólita utilizada como suporte e dos catalisadores preparados após a incorporação de dióxido de titânio e de paládio foi realizada análise de fisissorção de nitrogênio a 77 K. As isotermas obtidas são apresentadas na Figura 57. Verifica-se a redução do volume de nitrogênio adsorvido após o procedimento de impregnação da fase ativa e com o aumento do teor de dióxido de titânio. As isotermas apresentam patamar, característico de estrutura microporosa presente em zeólitas, mas para maiores valores de P/P_0 , apresentam histerese, característica de mesoporos, que podem ser atribuídos à porosidade gerada entre cristalitos da zeólita.

A partir das isotermas de adsorção foram mensuradas as propriedades texturais apresentadas na Tabela 18. A análise da amostra 0,8-28^a foi realizada em triplicata para a determinação do erro associado à técnica de caracterização. Verificou-se que para o valor de área específica mensurada o erro é de 2,8% e para o valor de área de microporos de 12,6%.

Em todos os casos em que foi realizada a impregnação de mais de 10% de dióxido de titânio houve redução da área específica do catalisador, em relação à área da zeólita pura. Por exemplo, nos catalisadores 0,8-10, 0,8-28 e 0,8-45, com 10%, 28% e 45% de TiO₂ e igual teor de paládio (0,8%) a área específica foi reduzida de 220 m² g⁻¹ para 187 e 153 m² g⁻¹, respectivamente. O mesmo efeito pode ser observado nos catalisadores 1,3-15 e 1,3-40, que foram sintetizados com idêntico teor de paládio (1,3%) e cujas áreas específicas obtidas foram 209 e 164 m² g⁻¹ com 15% e 40% de titânia.

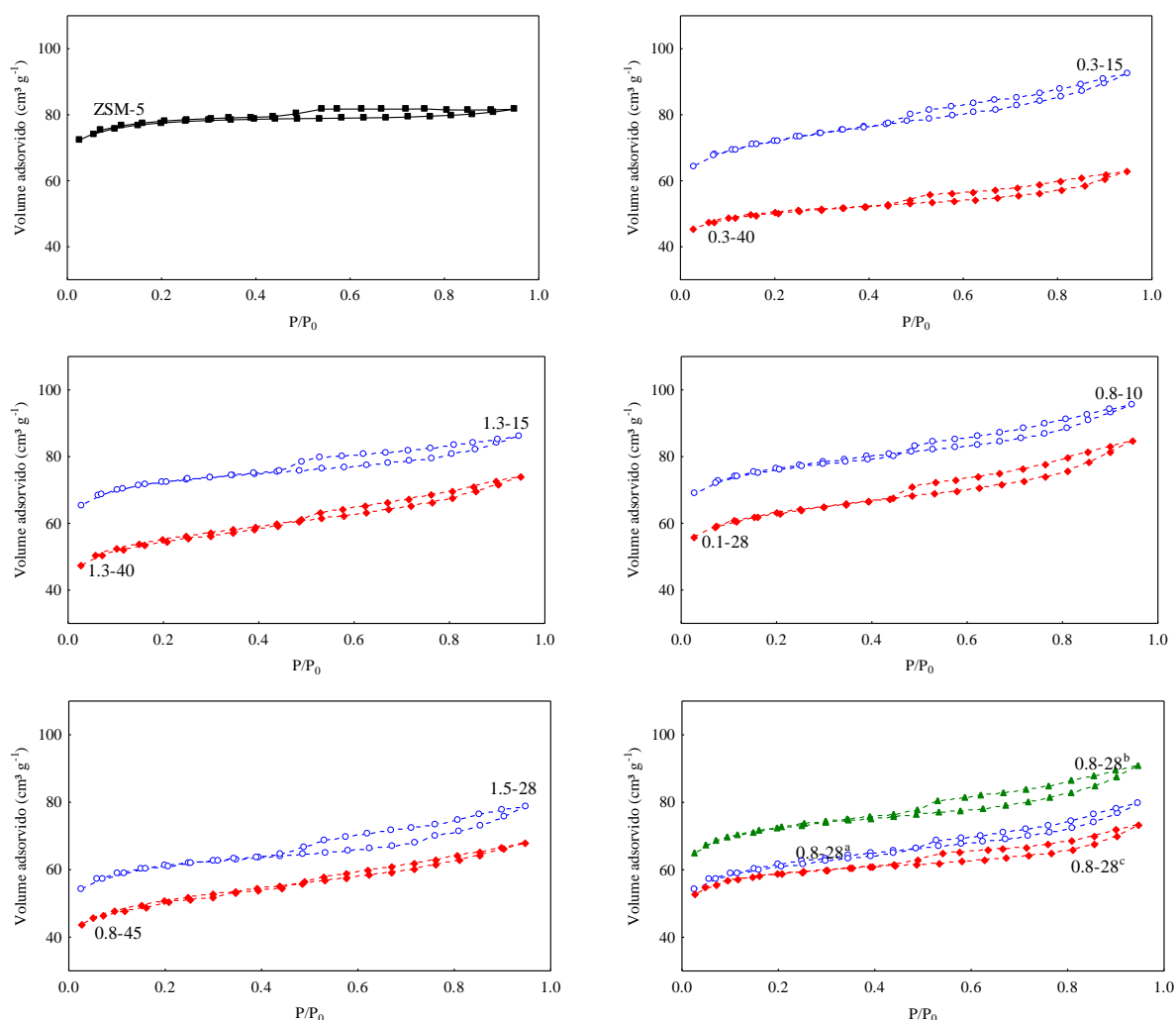


Figura 57 – Isothermas de adsorção de nitrogênio da zeólita e dos catalisadores de Pd-TiO₂/ZSM-5, sendo (a, b, c) as réplicas de síntese do catalisador na condição central.

Tabela 18 – Propriedades texturais dos catalisadores de Pd-TiO₂/ZSM-5.

Catalisador	Área específica (m ² g ⁻¹)	Constante C _{BET}	Área de Microporos (m ² g ⁻¹)	Volume total de poros (cm ³ g ⁻¹)	Raio médio do poro (Å)	Volume de microporos (cm ³ g ⁻¹)
ZSM-5	220	-32,3	178	0,126	11,50	0,10
0,3-15	211	-34,6	150	0,143	13,57	0,08
1,3-15	209	-33,8	157	0,134	12,80	0,09
0,3-40	146	-35,4	109	0,097	13,29	0,06
1,3-40	164	-41,8	106	0,115	13,93	0,06
0,8-10	220	-31,8	168	0,148	13,41	0,09
0,8-45	153	-46,1	92	0,105	13,80	0,05
0,1-28	184	-34,2	131	0,131	14,25	0,07
1,5-28	177	-35,7	125	0,122	13,73	0,07
0,8-28*	187±61**	-37,3±4**	134±34**	0,125±0,04**	13,36±0,44**	0,08±0,02**

*Condição central; **Valor médio e intervalo de confiança.

No caso da fotólise catalítica da água, a área específica do catalisador está bastante relacionada à etapa de absorção de luz do processo fotocatalítico. É necessário que o catalisador apresente alto valor de área específica para facilitar a absorção de luz pela fase ativa, o dióxido de titânio. No entanto, uma área demasiado elevada pode levar a pouco contato por causa da maior dispersão das fases na superfície do suporte, dificultando a interação entre os constituintes e, com isso, o efeito sinérgico e reduzindo consideravelmente a atividade do catalisador.

Para a determinação do modelo que represente a área específica dos catalisadores foram considerados inicialmente todos os efeitos das variáveis independentes (teores de dióxido de titânio e de paládio). Verificou-se que apenas o percentual de TiO_2 com ajuste linear apresentava efeito significativo, com 90% de confiança, sobre a área específica. Então os parâmetros do modelo foram estimados novamente, considerando apenas este efeito. O modelo obtido para a área específica em função do teor de dióxido de titânio (em valores normalizados) é apresentado na Equação 5.

$$\text{Área específica} = -25,635(\%TiO_2) + 183,44 \quad (\text{Eq. 5})$$

O ajuste do modelo aos valores obtidos experimentalmente, com R^2 igual a 0,95, pode ser observado na Figura 58. Verifica-se que o modelo se aproxima melhor dos dados experimentais quando o teor de dióxido é igual ou menor que 28%. Na região de maiores percentuais de TiO_2 outros efeitos, como o de mistura, podem interferir na performance do modelo, causando pequeno incremento na dispersão dos dados em torno do perfil predito. A partir dos resultados obtidos é possível supor que o dióxido de titânio é depositado nos poros da zeólita de forma bem dispersa quando teores menores são utilizados, mas com o aumento do teor da fase ativa ocorre a aglomeração destas partículas e o óxido passa a se comportar como uma fase independente.

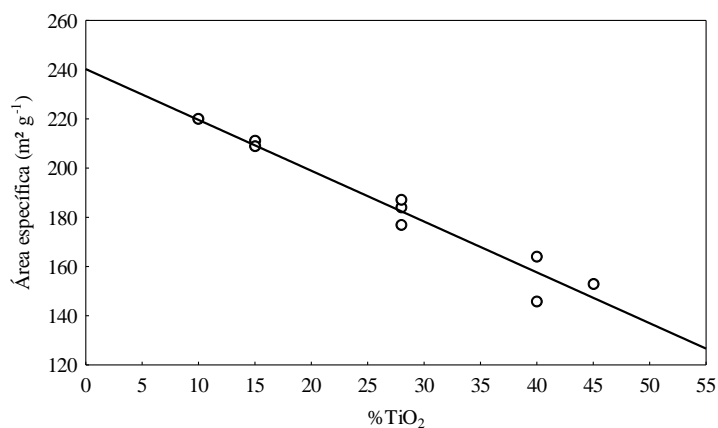


Figura 58 - Modelo para a área específica em função da composição nominal.

Os efeitos da composição de síntese sobre a morfologia dos catalisadores podem ser observados através das imagens de microscopia eletrônica de varredura (Figuras 59 e 60) com ampliação de 10^4 vezes, energia de 25 kV e *spot* 4.0. As imagens são compatíveis com os resultados obtidos a partir dos difratogramas de raios X e da análise textural. É possível observar que o aumento do teor de TiO_2 provoca efeitos significativos na morfologia do catalisador e, com percentual elevado de dióxido, formam-se aglomerados na superfície da zeólita. Por outro lado, nas amostras com teor de titânia menor verifica-se boa dispersão da fase ativa no suporte zeolítico. Em relação ao efeito do cocatalisador metálico, não foram observadas alterações na morfologia das amostras com a variação do percentual de paládio.

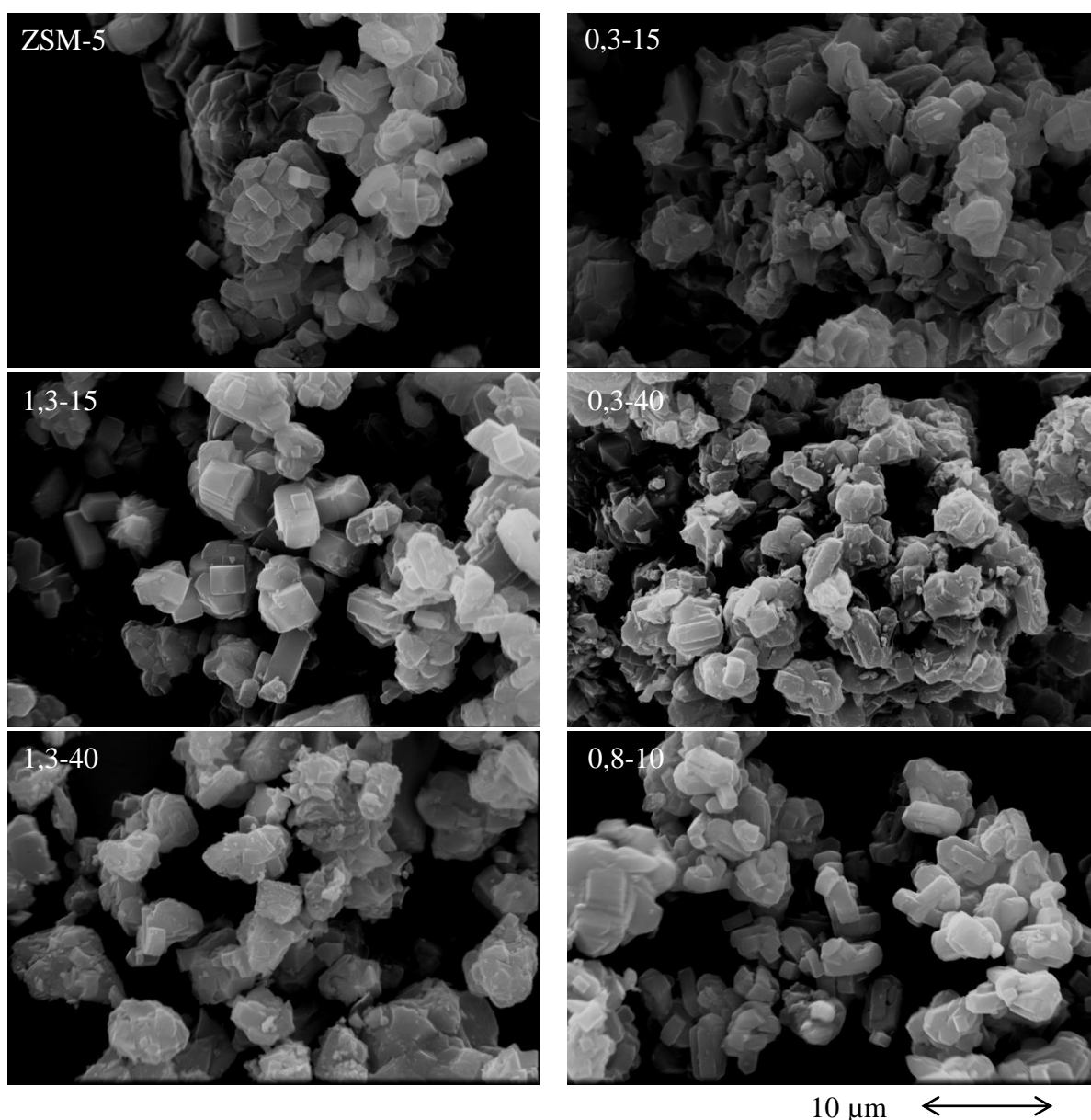


Figura 59 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de alguns catalisadores de Pd- TiO_2 /ZSM-5

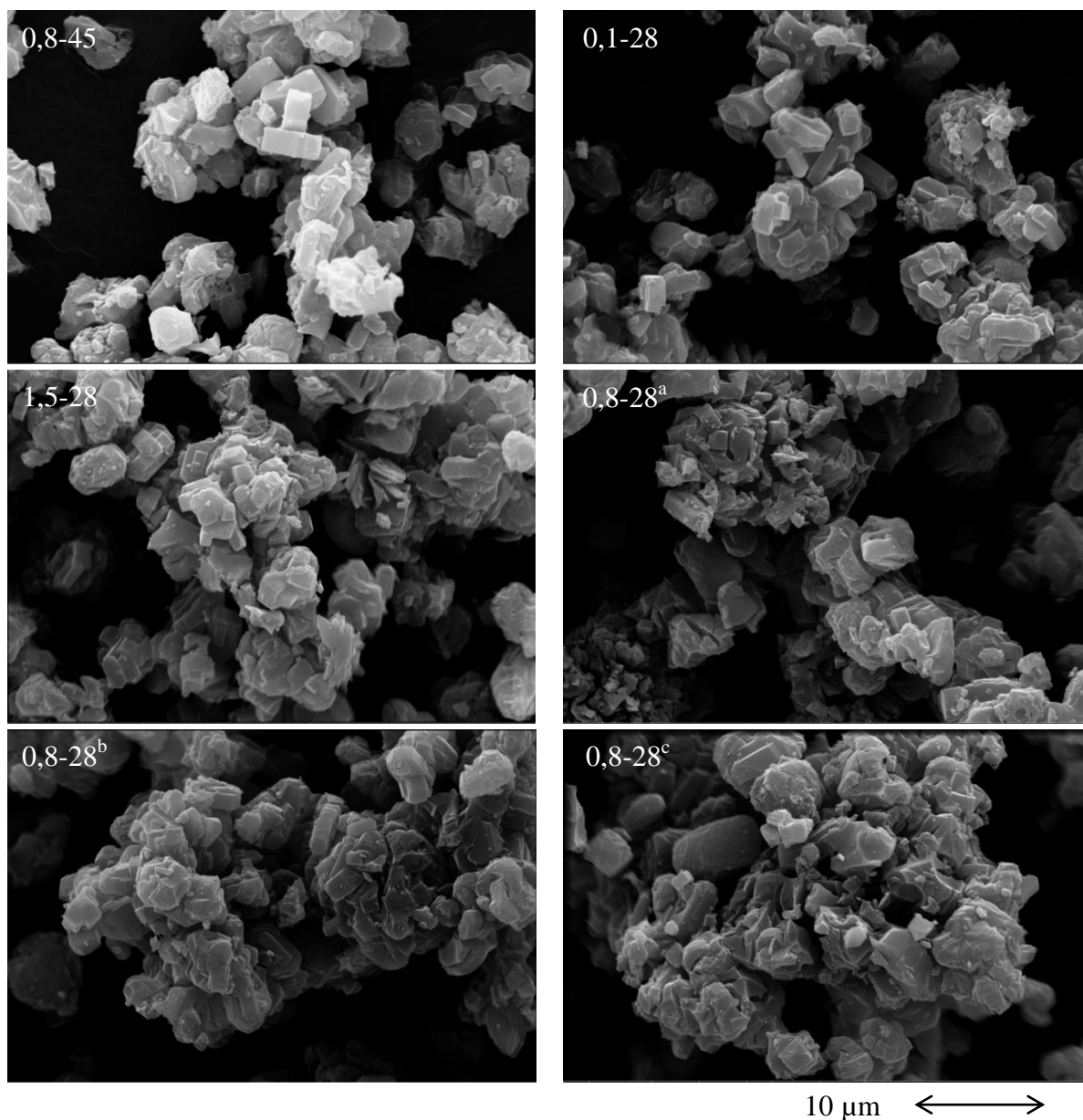


Figura 60 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de alguns catalisadores de Pd-TiO₂/ZSM-5, sendo (a, b, c) as réplicas de síntese do catalisador na condição central.

Na Figura 61 é apresentado o mapeamento de componentes para Si, Al, Ti e Pd realizado com o catalisador 0,8-28^a, uma das réplicas da condição central. Nesta imagem verifica-se a boa dispersão do paládio no catalisador. Além disso, observa-se que as partículas de dióxido de titânio e do cocatalisador encontram-se em contato em todas as regiões da imagem. Este fator é essencial para que o efeito sinérgico dos componentes possa ser verificado.

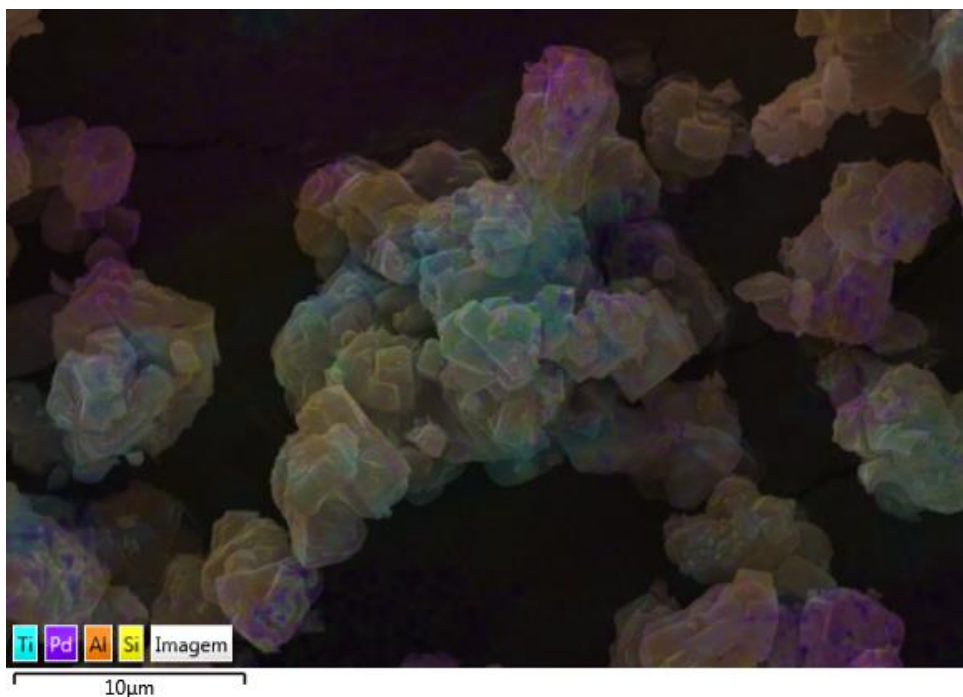


Figura 61 – Mapeamento de componentes do catalisador 0,8-28^a.

Os catalisadores sintetizados também foram caracterizados por espectroscopia fotoacústica para a determinação de suas propriedades de absorção de luz. Os espectros de absorção obtidos são apresentados na Figura 62.

O catalisador 0,1-28 apresenta um perfil típico do dióxido de titânio mássico, com alta absorção na região do ultravioleta e uma queda brusca na região de 400 nm. Nos catalisadores com teor de paládio superior a 1% a transição entre a absorção e a linha de base do espectro não é tão bem delimitada devido à cor conferida às amostras pela incorporação do metal (que pode ser visualizada na Figura 18). Observa-se ainda que quanto maior o teor de paládio, maior a absorção de luz na linha de base.

A partir dos espectros de absorção são calculadas as energias de *band gap* dos catalisadores, Tabela 19, utilizando a Equação 3. No caso desta propriedade de absorção de luz o teor de cocatalisador metálico tem efeito mais pronunciado que o teor da fase ativa do catalisador. O aumento gradual do percentual de paládio de 0,1 % a 0,8 % e 1,5 %, mantendo-se o teor de TiO₂ fixo, proporcionou redução gradual da energia de *band gap* dos catalisadores. A concentração nominal de dióxido de titânio também apresenta efeito nesta propriedade, embora de forma bastante sutil. Foi verificada pequena redução da energia de *band gap* com o aumento do teor do óxido de titânio.

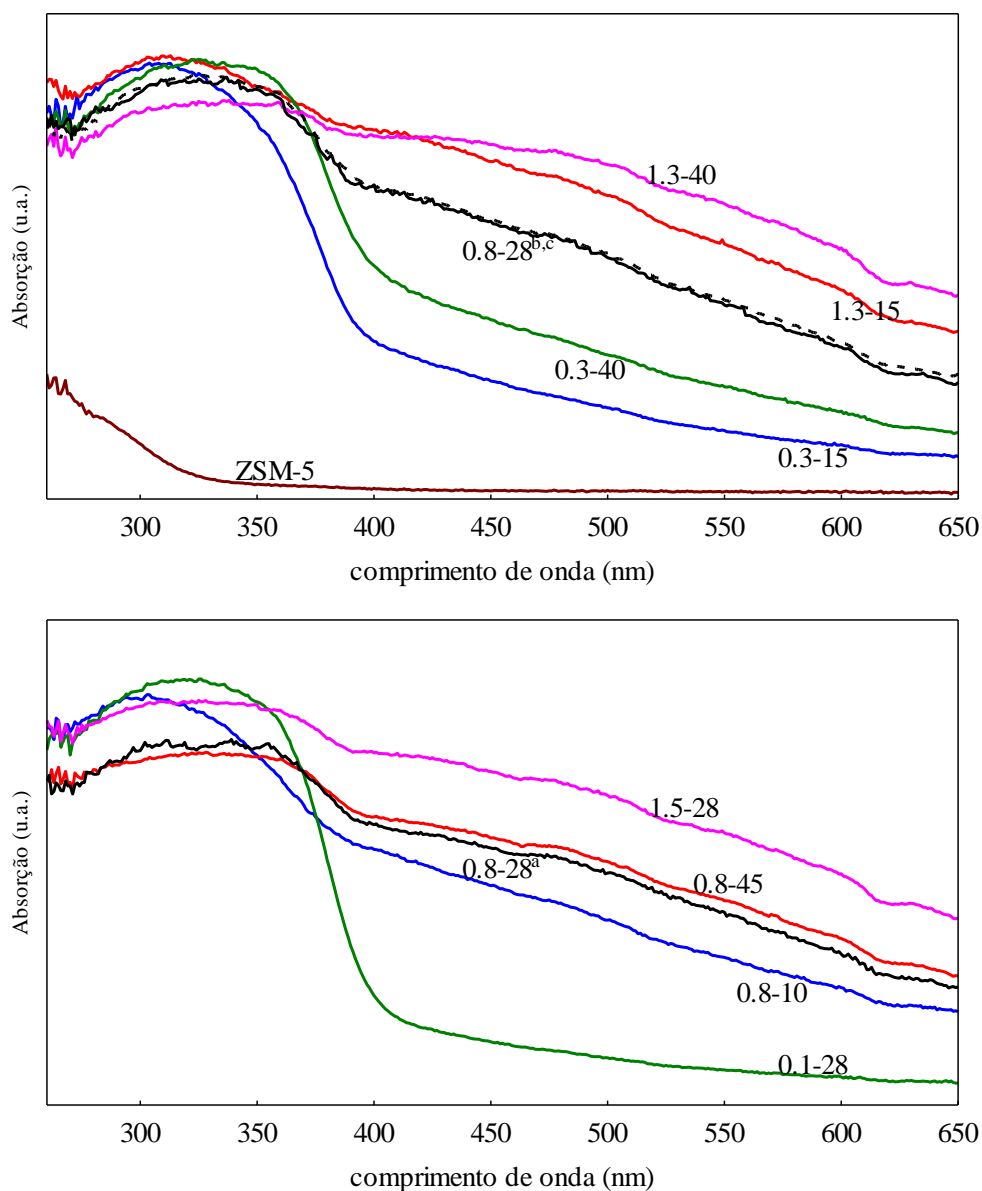


Figura 62 – Espectros de absorção de luz de alguns catalisadores, sendo (a, b, c) as réplicas de síntese do catalisador na condição central.

Tabela 19 – Energia de *band gap* dos catalisadores de Pd-TiO₂/ZSM-5.

Catalisador	Energia de <i>band gap</i> (eV)
0,3-15	3,10
1,3-15	2,60
0,3-40	3,05
1,3-40	2,50
0,8-10	3,00
0,8-45	2,80
0,1-28	3,15
1,5-28	2,64
0,8-28*	$2,88 \pm 0,10^{**}$

*Condição central; **Valor médio e intervalo de confiança

A energia de *band gap* do material no processo de decomposição fotocatalítica da água está relacionada com a energia requerida para que um fóton de luz promova a excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução. Quanto menor a energia de *band gap*, menor será a energia necessária para a geração das espécies carregadas, logo maior poderá ser o comprimento de onda da radiação utilizada em um processo fotocatalítico. O valor da energia de *band gap* e sua adequação ao processo específico em que o catalisador será empregado são os principais requisitos para a seleção de materiais ativos para aplicação em fotocatalise (MAEDA e DOMEN, 2010; OHTANI, 2010). No caso da fotocatalise da água, a energia de *band gap* do material deve ser superior a 1,23 eV, que corresponde à diferença entre os potenciais das reações parciais de oxidação e redução envolvidas no processo de produção de hidrogênio (ISMAIL e BAHNEMANN, 2014; MAEDA, 2011). Por esse critério, pode-se afirmar que todos os catalisadores de Pd-TiO₂/ZSM-5 sintetizados possuem potencial para aplicação na produção fotocatalítica de hidrogênio.

Entender como a composição de síntese influencia a energia de *band gap* do catalisador é muito importante para que se possam compreender os efeitos dessa composição na produção de hidrogênio obtida a partir da decomposição fotocatalítica da água. Assim foi realizada a estimação de parâmetros de um modelo empírico que represente a energia de *band gap* dos catalisadores de paládio e dióxido de titânio suportados em zeólita ZSM-5, em função de sua composição nominal. Com 90% de confiança, apenas os efeitos lineares dos teores de TiO₂ e de paládio foram significativos. Estimando novamente os parâmetros, considerando apenas os efeitos significativos, o modelo da Equação 6 foi obtido (teores nominais em valores normalizados), sendo que o ajuste deste aos dados experimentais pode ser observado na Figura 63. No modelo fica claro que a energia de *band gap* é mais influenciada pelo teor de paládio que pelo teor de dióxido, assim como observado qualitativamente.

$$E_g = -0,22(\%Pd) - 0,05(\%TiO_2) + 2,86 \quad (\text{Eq. 6})$$

Na Figura 63 observa-se que os pontos em que a predição do modelo é um pouco pior são aqueles com o maior teor de paládio, catalisadores 1,3-15, 1,3-40 e 1,5-28. Isto ocorre porque nestes casos o cálculo da energia de *band gap* dos materiais é dificultado pela cor escura dos catalisadores. Na técnica utilizada, quanto mais definida a região de transição da absorção mais confiável é o valor da energia de *band gap* mensurado. Assim pode-se afirmar que o modelo obtido é mais preditivo em regiões de menores teores de paládio, devido a questões inerentes ao cálculo dessa propriedade. Contudo, o modelo determinado constitui-se

uma boa aproximação dos valores reais dessa propriedade ($R^2 = 0,93$) e pode ser considerado na avaliação do efeito da energia de *band gap* na produção de hidrogênio a partir da decomposição fotocatalítica da água.

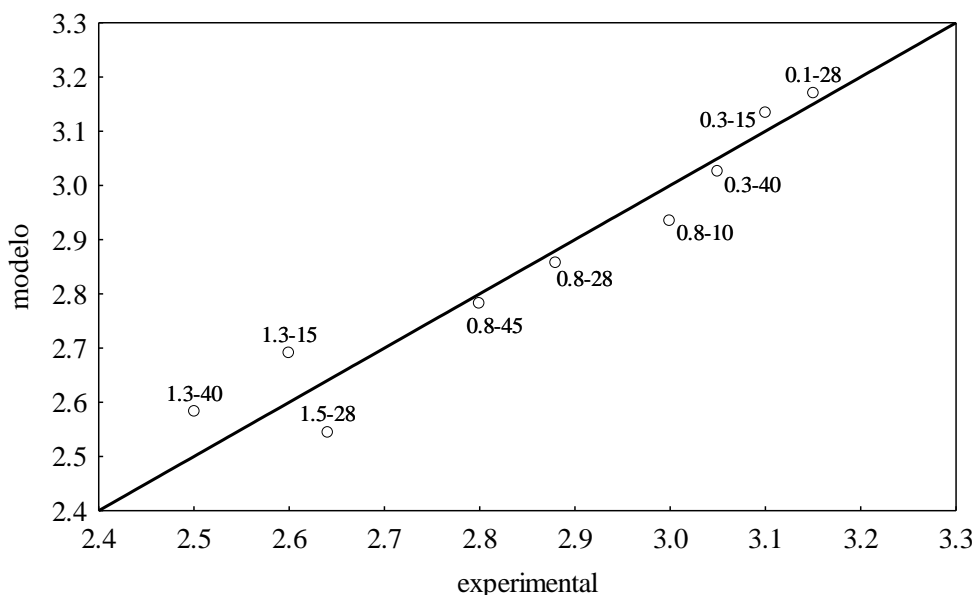


Figura 63 – Ajuste do modelo de energia de *band gap* aos dados experimentais.

A atividade fotocatalítica dos catalisadores sintetizados foi avaliada na reação de produção de hidrogênio a partir da fotólise da água com irradiação ultravioleta. Todos os experimentos foram conduzidos a 20°C e amostras foram coletadas a cada 15 min. O perfil de produção acumulada de hidrogênio, Figura 64, obtido em todos os experimentos corresponde ao esperado em um processo de ordem zero, com velocidade de reação constante. Observando os resultados obtidos em réplicas do experimento de reação (utilizando o catalisador 0,8-28^a) verifica-se ainda a boa reprodutibilidade do sistema.

Nestes experimentos foram coletadas ainda amostras do meio líquido do reator fotocatalítico, antes do início da irradiação e após 1,5 h de exposição. Todas as amostras líquidas foram analisadas por absorção atômica e não foram detectados nem titânio nem paládio, indicando que não houve lixiviação dos metais do catalisador. O pH do meio (pH natural médio igual a 6,1) e o teor de etanol foram ainda mensurados. Em nenhum dos experimentos houve alteração estatisticamente significativa destas variáveis.

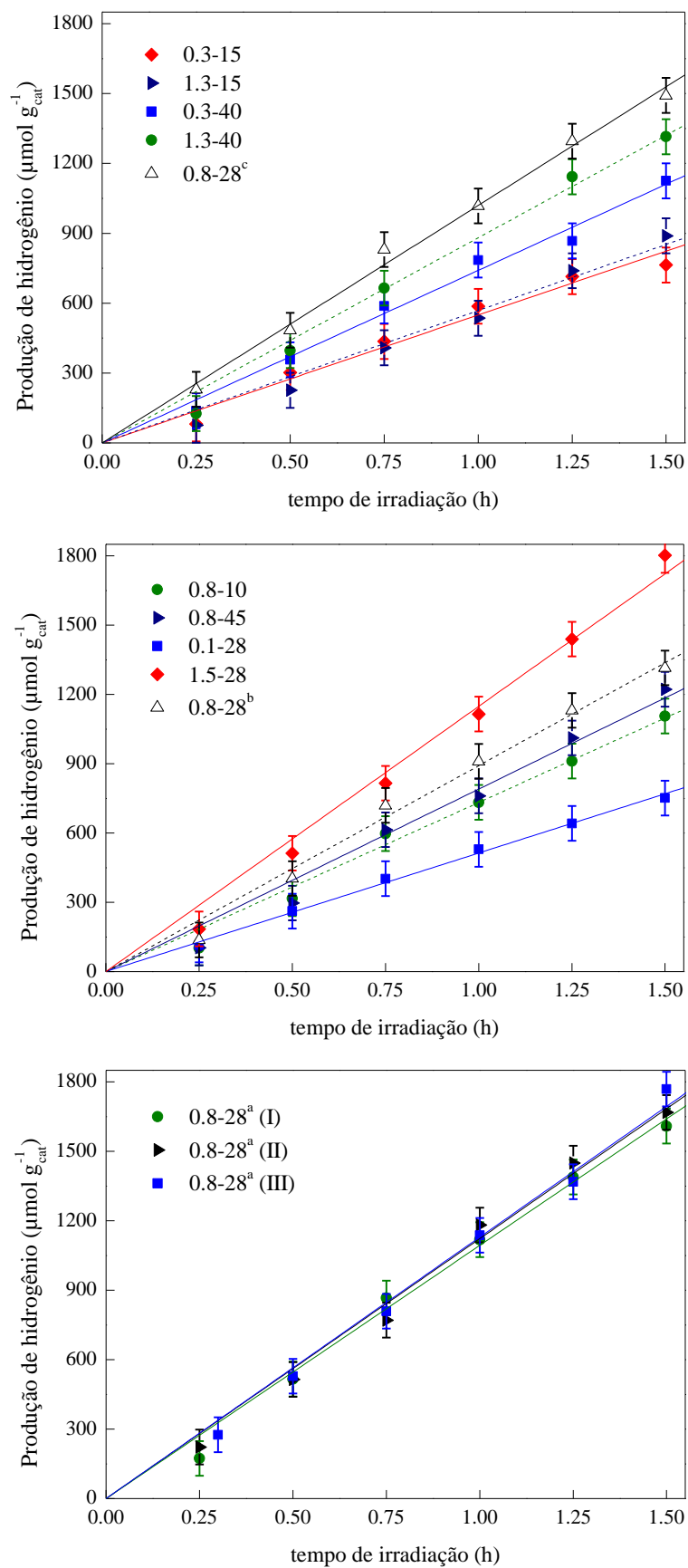


Figura 64 – Produção acumulada de hidrogênio a partir da fotólise catalítica da água, sendo (a, b, c) as réplicas de síntese do catalisador e (I, II e III) as réplicas de reação com o mesmo catalisador.

A partir do coeficiente angular do ajuste linear da produção acumulada foram mensuradas as taxas de produção de hidrogênio apresentadas na Tabela 20.

Tabela 20 – Produção de hidrogênio a partir da fotólise da água utilizando catalisadores de Pd-TiO₂/ZSM-5.

Catalisador	Velocidade de produção de hidrogênio ($\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$)
0,3-15	549
1,3-15	568
0,3-40	740
1,3-40	881
0,8-10	731
0,8-45	790
0,1-28	513
1,5-28	1148
0,8-28*	1009 \pm 326**

*Condição central; **Valor médio e intervalo de confiança

A menor taxa de produção de hidrogênio foi obtida empregando o catalisador 0,1-28, com teor intermediário de dióxido de titânio e a menor concentração de paládio. Por outro lado, obteve-se a maior taxa de produção de hidrogênio sob radiação ultravioleta utilizando o catalisador 1,5-28, $1148\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ($689\mu\text{mol.h}^{-1}$), com teor de 28 % de dióxido de titânio e 1,5 % de paládio. Da mesma forma, o aumento da concentração nominal do cocatalisador metálico de 0,3 % para 1,3 % resultou no aumento da atividade fotocatalítica no caso dos catalisadores 0,3-40 e 1,3-40, ambos com 40 % de TiO₂ e produção de hidrogênio de $740\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ e $881\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$, respectivamente.

O aumento do percentual de dióxido de titânio de 15 % para 40 %, com 0,3 % de paládio, também provocou aumento da produção de hidrogênio, como evidenciado pelas velocidades obtidas empregando os catalisadores 0,3-15 e 0,3-40, $549\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ e $740\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$. Contudo a variação da produção de hidrogênio entre os extremos de teor de dióxido de titânio do planejamento, catalisadores 0,8-10 e 0,8-45, com teor intermediário de paládio, não foi tão pronunciada, $731\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ e $790\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$, nessa ordem.

A produção de hidrogênio obtida empregando catalisador (1,5%)Pd-(28%)TiO₂/ZSM-5, $1148\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ foi superior aos valores reportados para Pt-TiO₂, $771\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ (utilizando lâmpada halógena com potência de 150 W) (D'ELIA *et al.*, 2011) e para Pd-Ti-MCM-48, $560\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ (utilizando lâmpada de xenônio de 300 W) (PENG *et al.*, 2015). Contudo foram obtidas velocidades superiores de produção de hidrogênio a partir da decomposição fotocatalítica da água empregando Au-Pd/TiO₂, $4,99\text{mmol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ (sob

radiação de comprimento de onda de 254 nm e com intensidade de $2,2 \text{ mW.cm}^{-2}$) (BARRIOS *et al.*, 2016) e Pt-TiO₂/ZSM-5, $10,06 \text{ mmol.g}_{\text{TiO}_2}^{-1}.\text{h}^{-1}$ (utilizando lâmpada de xenônio de 300 W) (JIANG *et al.*, 2016). É importante ressaltar que os resultados citados não são devidos apenas ao uso de diferentes catalisadores, mas que as fontes de radiação são muito distintas e influenciam diretamente na velocidade de produção de hidrogênio obtida, já que se trata de um processo fotocatalítico. Assim, considerando que neste trabalho foi utilizada uma fonte de radiação ultravioleta (comprimento de onda majoritário de 254 nm) de baixa potência (7 W; $130 \mu\text{W.cm}^{-2}$), é possível afirmar que a produção de hidrogênio observada indica que o catalisador proposto é bastante ativo no processo de fotólise catalítica da água.

Uma avaliação mais quantitativa do efeito da composição de síntese dos catalisadores de paládio e dióxido de titânio suportados em zeólita ZSM-5 na produção de hidrogênio a partir da decomposição fotocatalítica da água pode ser realizada a partir do desenvolvimento de um modelo que represente os dados experimentais. Dessa forma, a taxa de produção de hidrogênio foi considerada a variável dependente e os teores de TiO₂ e de paládio as variáveis independentes. No modelo obtido a partir desta primeira estimativa nenhum dos efeitos das variáveis independentes foi considerado significativo, com 90% de confiança. De acordo com este modelo, a região ótima de concentração de dióxido de titânio e de paládio para maior produção de hidrogênio encontra-se próxima ao centro da faixa em que as variáveis foram avaliadas, sendo um pouco deslocada para valores de maior concentração do cocatalisador metálico. Fisicamente esse resultado é coerente, pois as maiores taxas de produção de hidrogênio foram obtidas com os catalisadores 1,5-28, 0,8-28 e 1,3-40, em ordem decrescente. No entanto o ajuste aos dados não foi satisfatório, indicando que o modelo obtido não representa bem os resultados experimentais.

Para a obtenção de um modelo mais representativo da produção de hidrogênio em função da composição nominal, os resultados empregando o catalisador 1,3-15 foram desconsiderados nos cálculos. A exclusão deste ponto experimental é razoável, pois durante a realização dos experimentos o catalisador 1,3-15 apresentou um comportamento distinto dos demais. Uma parte desse catalisador ficou parcialmente aderido à parte superior do reator, não estando disperso no meio líquido, possivelmente devido a algum erro experimental. Sem o catalisador 1,3-15, verificou-se, na primeira avaliação do conjunto de dados, que a variável %TiO₂ com efeito linear era o termo menos significativo estatisticamente no modelo. Logo, os cálculos foram refeitos excluindo apenas este efeito. Os resultados obtidos então indicaram que todos os outros efeitos passaram a apresentar significância com 90 % de confiança. O

modelo obtido é representado pela Equação 7, sendo que as variáveis independentes são consideradas em valores normalizados conforme o planejamento de experimentos.

Produção de Hidrogênio

$$= 200,9(\%Pd) - 118(\%TiO_2)^2 - 106,2(\%Pd)(\%TiO_2) \quad (\text{Eq. 7}) \\ - 82,8(\%Pd)^2 + 1008,7$$

Na Equação 7 quatro efeitos dos teores de síntese de dióxido de titânio e de paládio são quantificados. A significância de cada um destes efeitos na produção de hidrogênio, de acordo com o modelo, pode ser observada através do diagrama de Pareto, Figura 65A. O diagrama indica que a %Pd linear, seguida da %TiO₂ quadrática, são os fatores que mais influenciam a velocidade de produção de hidrogênio no caso avaliado. A grande relevância do termo linear do paládio, indica que a presença de cocatalisador é de extrema importância na boa atividade. O ajuste do modelo aos dados experimentais, com R² igual a 0,97, é apresentado na Figura 65B. Observa-se que os pontos mais dispersos da diagonal referem-se aos catalisadores 0,1-28 e 0,3-15, que promoveram as menores produções de hidrogênio dentre os experimentos considerados. Por outro lado o modelo ajustou-se muito bem aos valores experimentais quando foram obtidas taxas de produção de hidrogênio maiores.

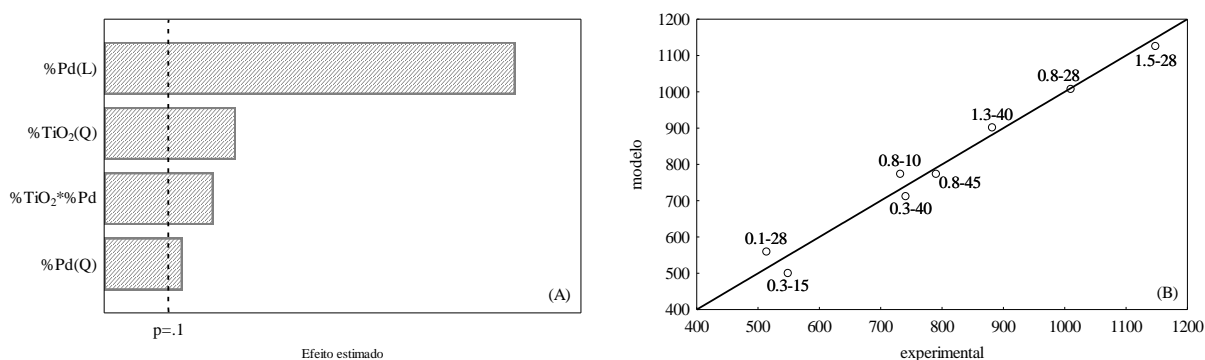


Figura 65 – (A) Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis independentes e (B) ajuste do modelo de produção de hidrogênio.

Os efeitos da composição de síntese na produção de hidrogênio a partir da decomposição fotocatalítica da água de acordo com o modelo obtido podem ser observados na Figura 66.

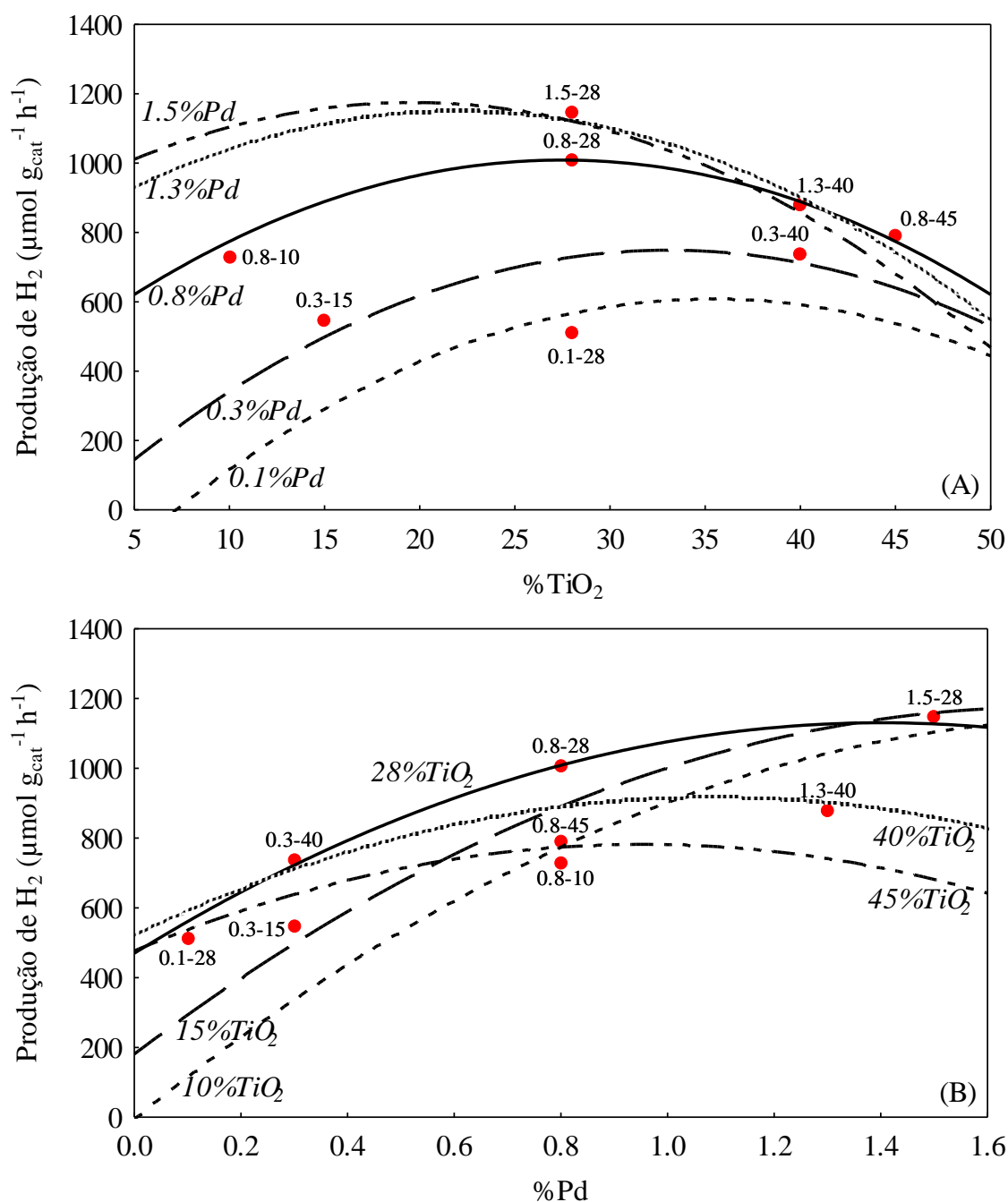


Figura 66 – Produção de hidrogênio em função dos teores nominais de dióxido de titânio (A) e de paládio (B)

A produção de hidrogênio apresenta perfil parabólico com pontos de máximo em relação ao teor nominal de dióxido de titânio, Figura 66A. A figura indica ainda que na região de teores elevados de óxido a produção de hidrogênio não é favorecida em nenhum percentual de cocatalisador, porém com teores mais baixos a atividade fotocatalítica aumenta com o aumento do teor de paládio.

Em relação aos efeitos do percentual de paládio na produção de hidrogênio, Figura 66B, dois diferentes comportamentos podem ser visualizados. Com %TiO₂ entre 10 e 28 verifica-se um perfil crescente em toda a faixa avaliada, porém com %TiO₂ igual ou maior que 40 o perfil da produção de hidrogênio com o aumento do teor de paládio é parabólico com ponto de máximo aproximadamente no centro do intervalo avaliado. Observa-se ainda que quanto menos paládio é incorporado ao catalisador, maior o teor de dióxido de titânio requerido para aumentar a produção de hidrogênio e que com concentração máxima de cocatalisador metálico o aumento do percentual de fase ativa de 28% a 45% causa redução da atividade fotocatalítica. Por fim, o modelo sugere que a maior produção de hidrogênio será obtida empregando catalisador suportado em zeólita ZSM-5 com concentração de síntese de TiO₂ entre 15% e 28% e de paládio entre 1,3% e 1,5%.

A partir da comparação dos modelos obtidos para o diâmetro do cristalito de anatase, a área específica, a energia de *band gap* e a produção de hidrogênio, é possível supor o efeito das propriedades dos catalisadores na fotólise da água. Conforme Equação 7 e Figura 65A, a taxa de produção de hidrogênio é influenciada principalmente pela relação linear entre a taxa de produção de H₂ e o percentual de Pd. Dentre as propriedades físico-químicas avaliadas nesta etapa do trabalho, a energia de *band gap* é a única que sofre efeito do teor de paládio (Equação 6). Acredita-se que este termo do modelo empírico na Equação 7 esteja diretamente relacionado ao efeito da propriedade de absorção de luz no processo de decomposição fotocatalítica da água, e que, por essa razão, a energia de *band gap* é a propriedade que mais influencia a produção de hidrogênio. No entanto o catalisador que promoveu a maior produção de hidrogênio (catalisador 1,5-28) não é o mesmo que apresentou a menor energia de *band gap* (catalisador 1,3-40). Isto sugere que outras propriedades também afetam a atividade fotocatalítica nesse processo.

O segundo termo mais relevante na produção de hidrogênio é o efeito quadrático do teor de dióxido de titânio. Esse termo possivelmente está associado à interação entre os efeitos do diâmetro de cristalito de anatase e da área específica. Para ambas as propriedades os modelos obtidos (Equações 4 e 5) são influenciados apenas pelo teor do dióxido, dentro da significância mínima de 90% assumida. Reforça essa hipótese a comparação destas propriedades com as taxas de produção de hidrogênio obtidas empregando cada catalisador, pois observa-se que a maior atividade na fotólise catalítica da água foi obtida com valores altos de diâmetro de cristalito e valores intermediários de área específica. Estas condições por sua vez são alcançadas, conforme os modelos, com teores intermediários de dióxido de titânio, assim como a maior produção de hidrogênio.

4.3 Etapa 3: Variáveis operacionais

4.3.1 Concentração de catalisador, teor de etanol e pH inicial

Em vista dos resultados obtidos na etapa anterior, o catalisador (1,5%)Pd-(28%)TiO₂/ZSM-5 foi sintetizado novamente e caracterizado para o emprego na avaliação dos efeitos das variáveis operacionais na reação de produção de hidrogênio a partir da decomposição fotocatalítica da água. Para melhor avaliação das propriedades físico-químicas do catalisador, este foi caracterizado tanto na forma final, após a incorporação da fase ativa e do cocatalisador, quanto após cada etapa da síntese.

As propriedades estruturais foram analisadas a partir de difração de raios X, Figura 67. No difratograma de raios X do suporte puro foram identificados os picos de reflexão característicos da estrutura da zeólita ZSM-5 (FRANTZ *et al.*, 2016). Estes picos também foram identificados nos difratogramas das amostras após a impregnação de TiO₂ e após a incorporação do paládio, indicando que a estrutura da zeólita utilizada como suporte foi mantida após estes procedimentos, ainda que tenha sido verificada relativa redução da intensidade dos picos de difração do suporte após a impregnação da fase ativa. Nas amostras que contêm dióxido de titânio foram identificados os picos de reflexão característicos mais intensos da fase anatase do TiO₂: 25,4°, 38°, 48°, 54° e 55° (FU *et al.*, 2015; JIANG *et al.*, 2016). A identificação da formação desta fase do dióxido de titânio é especialmente importante, como foi comentado anteriormente, pois a anatase possui estrutura de bandas adequada para catalisar a reação de fotólise catalítica da água, o que não ocorre em sua forma rutilo (ONSURATOOM *et al.*, 2011). Por fim, não foram identificados picos de reflexão associados ao paládio.

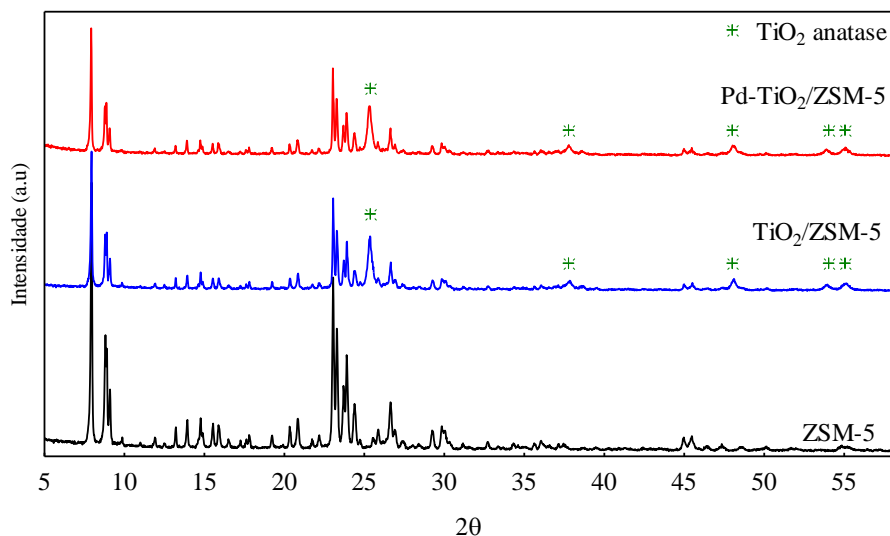


Figura 67 – Difratoograma de raios X da zeólita pura e após as incorporações de TiO_2 e Pd.

As propriedades texturais dos catalisadores foram obtidas através de fisissorção de nitrogênio a 77 K (Figura 68) e são apresentadas na Tabela 21. As isotermas apresentam um patamar com pouca variação do volume de nitrogênio adsorvido, característico de materiais microporosos como a zeólita ZSM-5. Em valores de pressão relativa elevada as isotermas apresentam ainda histerese, característica de mesoporos, que pode ser atribuída à porosidade entre os cristalitos da zeólita. A redução do volume de nitrogênio observada nas isotermas após a impregnação do dióxido de titânio é bastante significativa e fica evidenciada pela redução da área específica das amostras antes e após este procedimento. Da mesma forma, a área de microporos e o volume total de poros foram reduzidos consideravelmente após a incorporação da fase ativa e mais sutilmente após a adição de paládio ao catalisador.

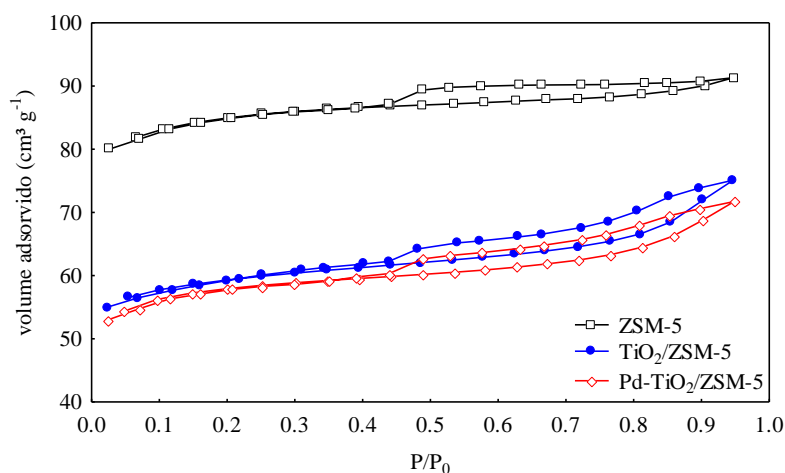


Figura 68 – Isotermas de fisissorção de nitrogênio a 77 K do catalisador (1,5%)Pd-(28%) TiO_2 /ZSM-5.

Tabela 21 – Propriedades texturais e energia de *band gap* da zeólita pura e após as incorporações de TiO₂ e Pd.

Propriedade	ZSM-5	TiO ₂ /ZSM-5	Pd-TiO ₂ /ZSM-5
Área específica (m ² g ⁻¹)	240	171	167
Constante C _{BET}	-30	-35	-37
Área de microporos (m ² g ⁻¹)	206	139	125
Volume total de poros (cm ³ g ⁻¹)	0,141	0,116	0,111
Energia de <i>band gap</i> (eV)	4,3	3,2	2,5

O espectro de absorção de luz, Figura 69, confirma que o dióxido de titânio é a fase ativa do catalisador, pois a zeólita pura não possui característica de absorção de luz significativa. O perfil de absorção da amostra TiO₂/ZSM-5 é típico de materiais semicondutores, com reconhecida atividade fotocatalítica, e indica que este catalisador só absorve luz na região do ultravioleta. Por sua vez, o perfil do catalisador Pd-TiO₂/ZSM-5 é característico de materiais coloridos, pois apresenta absorção de luz em todo o espectro avaliado, sem um ponto de transição bem definido, fato que dificulta a estimativa da energia de *band gap*. Apesar desta dificuldade, a partir destes espectros de absorção foi possível obter o valor da energia de *band gap* das amostras, Tabela 21. A utilização de paládio como cocatalisador metálico reduziu significativamente a energia de *band gap* do material suportado em zeólita ZSM-5, aumentando assim o potencial de aplicação deste catalisador em processos fotocatalíticos.

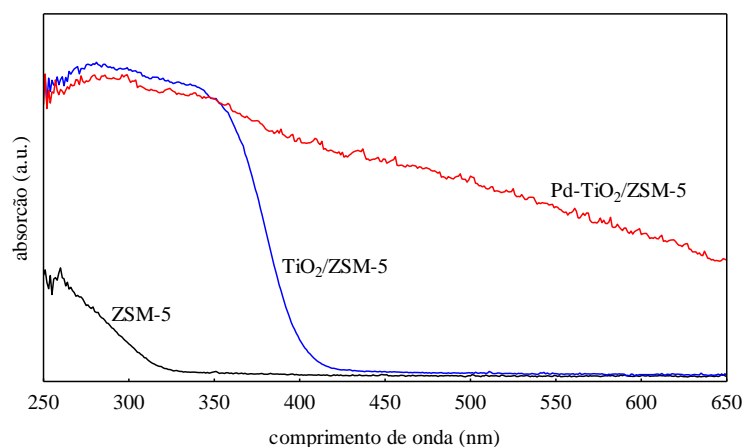


Figura 69 – Espectro de absorção de luz do catalisador (1,5%)Pd-(28%)TiO₂/ZSM-5.

Na Figura 70 são apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura do catalisador após cada etapa da síntese. É possível verificar a morfologia típica da zeólita ZSM-5 utilizada como suporte e a manutenção desta após as etapas seguintes da síntese. A imagem da amostra $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ indica que ocorreu redução da cristalinidade do catalisador após a impregnação do dióxido de titânio. Já após a incorporação do cocatalisador metálico não houve modificação aparente da morfologia do material, apesar das alterações observadas nas propriedades texturais e de absorção de luz do fotocatalisador.

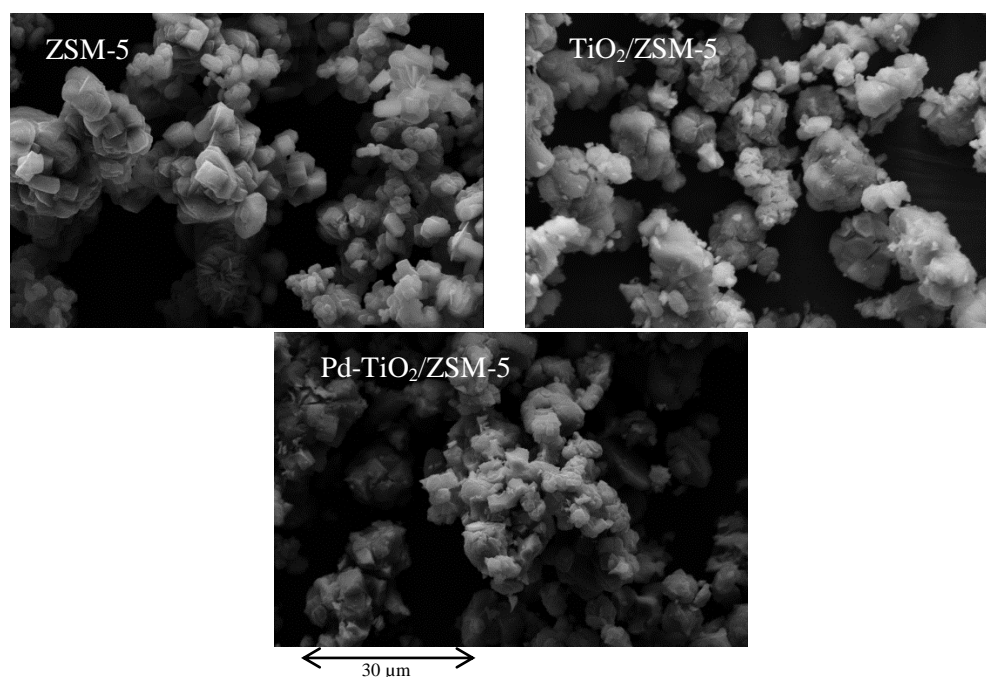


Figura 70 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura catalisador (1,5%)Pd-(28%) $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ após cada etapa de síntese.

Esse catalisador foi empregado em uma série de experimentos de produção fotocatalítica de hidrogênio com o objetivo de avaliar os efeitos de algumas variáveis operacionais. As condições de reação foram estabelecidas conforme planejamento de experimentos apresentado no item 3.4.2, Tabela 7. Os perfis de produção de hidrogênio obtidos nos experimentos são apresentados na Figura 71. Observaram-se perfis lineares coerentes com reação de ordem zero, especialmente para tempos de irradiação superiores a 45 min. O período inicial, com velocidade de reação menor, pode estar associado a uma ativação *in situ* do catalisador, com o consumo do hidrogênio produzido para redução do cocatalisador metálico e consequente aumento de sua atividade fotocatalítica no processo de produção de hidrogênio (PENG *et al.*, 2015). Assim, visando maior confiabilidade dos resultados, apenas os pontos coletados a partir de 45 min de irradiação foram considerados no

cálculo da velocidade de produção de hidrogênio. Os resultados obtidos estão relacionados na Tabela 22.

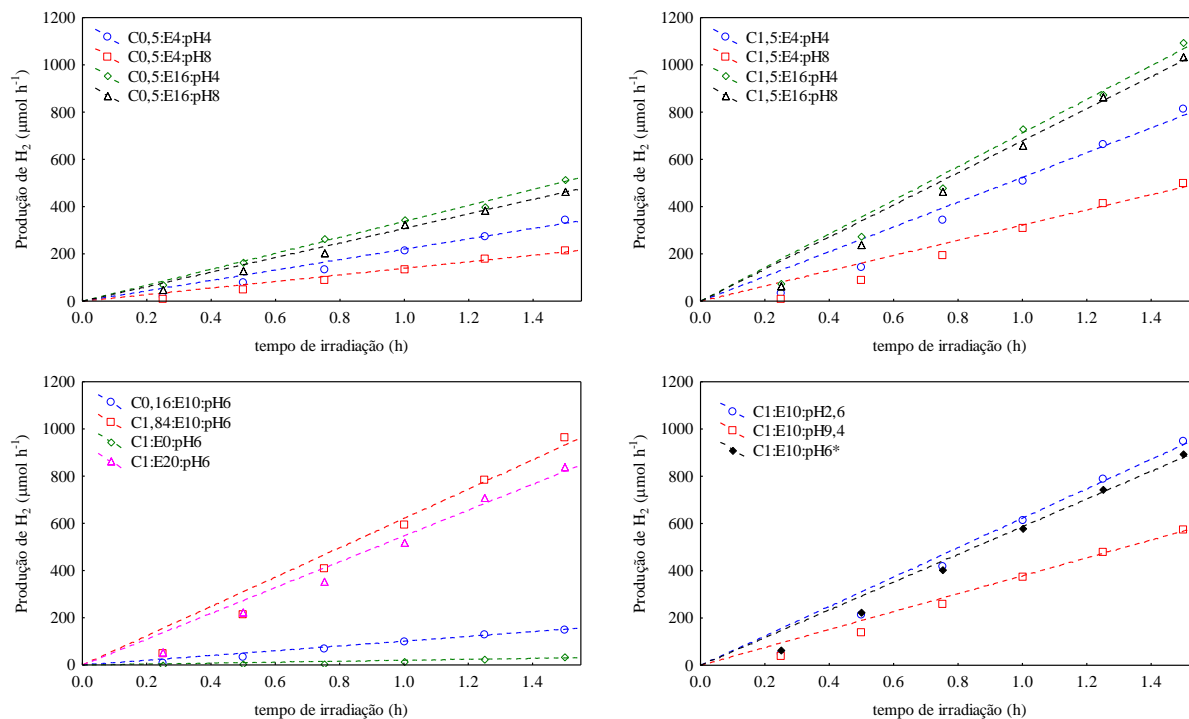


Figura 71 – Perfil de produção de hidrogênio a partir da fotólise catalítica da água em diferentes condições operacionais (*condição central).

Tabela 22 – Resultados experimentais de produção de hidrogênio.

Experimento	Velocidade de produção de H ₂ (μmol.h ⁻¹)	Velocidade de produção de H ₂ por massa de catalisador (μmol.h ⁻¹ .g ⁻¹)
C0,5:E4:pH4	220	732
C0,5:E4:pH8	139	465
C0,5:E16:pH4	338	1125
C0,5:E16:pH8	308	1028
C1,5:E4:pH4	524	583
C1,5:E4:pH8	322	358
C1,5:E16:pH4	712	791
C1,5:E16:pH8	679	754
C0,16:E10:pH6	101	1058
C1,84:E10:pH6	621	562
C1:E0:pH6	20	33
C1:E20:pH6	547	912
C1:E10:pH2.6	623	1038
C1:E10:pH9.4	379	631
C1:E10:pH6*	587±59**	978±99**

*Condição central; **Valor médio e intervalo de confiança

Observando a Tabela 22 é possível verificar que o aumento da concentração de catalisador, mantendo-se as demais condições fixas, provoca aumento significativo da velocidade de produção de hidrogênio. Considerando os primeiros oito experimentos listados na referida tabela (avaliados em pares nos quais o teor de etanol e o pH eram idênticos), o aumento da concentração de catalisador de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ para $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ resultou em aumento de, em média, 125% da velocidade de produção de hidrogênio (em $\mu\text{mol.h}^{-1}$). Da mesma forma, o aumento da concentração de catalisador de $0,16 \text{ g.L}^{-1}$ para 1 g.L^{-1} e para $1,84 \text{ g.L}^{-1}$ provocou elevação da velocidade de $101 \mu\text{mol.h}^{-1}$ para $587 \mu\text{mol.h}^{-1}$ e para $621 \mu\text{mol.h}^{-1}$.

O aumento do teor de etanol também causou efeito positivo na velocidade de produção fotocatalítica de hidrogênio. O aumento de 4% para 16% de etanol provocou aumento médio na produção de hidrogênio de 44%, com pH igual a 4, e de 115%, com pH igual a 8. Na Tabela 22 observa-se ainda aumento de 29 vezes na produção de hidrogênio com uso de 10% de etanol no meio em relação à ausência do reagente de sacrifício, nas mesmas condições operacionais. Resultados similares foram observados por VELÁZQUEZ e colaboradores (2017) e por SUN e colaboradores (2012) que verificaram aumentos de 15 vezes e de 44%, respectivamente, na produção de hidrogênio na presença do álcool. Contudo, o aumento do teor de etanol para 20% resultou em leve redução do total de hidrogênio produzido, comparando o experimento C1:E20:pH6 com a condição central.

O aumento do pH inicial do meio de reação, por outro lado, apresentou efeito negativo na velocidade de produção de hidrogênio, que foi reduzido com o aumento do teor de etanol. Observa-se que utilizando 16% de etanol o aumento do pH inicial de 4 para 8 resultou em redução média de 7% na velocidade de produção do gás. Já com 4% de etanol no meio, a mesma variação de pH provocou redução média de 38% na velocidade de produção de hidrogênio. As condições limites de pH ácido (C1:E10:pH2.6) e pH alcalino (C1:E10:pH9.4) confirmam ainda o efeito negativo desta variável na produção de hidrogênio.

A maior produção fotocatalítica de hidrogênio por hora com catalisador Pd-TiO₂/ZSM-5 foi observada na condição C1,5:E16:pH4, sendo obtida velocidade de $712 \mu\text{mol.h}^{-1}$. Por outro lado, considerando a velocidade de produção de hidrogênio por massa de catalisador, a condição C0,5:E16:pH4 apresentou o melhor resultado, $1125 \mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$. Estas condições possuem em comum tanto o teor de etanol quanto o pH inicial do meio e diferem apenas na concentração de catalisador. Contudo, os resultados experimentais sugerem que o teor de etanol mais indicado é de 16 % e o pH inicial do meio igual a 4 é mais favorável à produção de hidrogênio.

Para observar os efeitos das incorporações do dióxido de titânio e do paládio na atividade fotocatalítica foram realizados experimentos de produção de hidrogênio com o catalisador após cada etapa da síntese. Estes experimentos foram realizados na condição em que a maior produção de hidrogênio foi obtida (C1,5:E16:pH4). Empregando apenas a zeólita ZSM-5 foi observada velocidade de produção de H₂ de 3,4 μmol.h⁻¹, praticamente igual àquela obtida sem o uso de catalisador heterogêneo (fotólise não catalítica), 3,2 μmol.h⁻¹. A impregnação de dióxido de titânio no suporte zeolítico aumentou a produção para 4,7 μmol.h⁻¹. Estes resultados confirmam que a zeólita atua apenas como suporte e que a fase ativa do catalisador é o dióxido de titânio, assim como observado a partir das propriedades de absorção de luz. Contudo, após a incorporação de 1,5% de cocatalisador metálico a taxa de produção de hidrogênio aumentou mais de 150 vezes, passando para 712 μmol.h⁻¹, como visto nos resultados apresentados anteriormente. Apesar de não terem sido observadas diferenças significativas nas propriedades físico-químicas do catalisador com a presença do metal, o paládio mostra-se novamente fundamental na obtenção de material com elevada atividade fotocatalítica.

Foram obtidos modelos empíricos para a velocidade de produção fotocatalítica de hidrogênio em função das variáveis operacionais, Equações 8 e 9. Todos os parâmetros dos modelos apresentam confiabilidade estatística superior a 95%. Em ambos os modelos as variáveis independentes foram consideradas em sua forma normalizada [-1,68; +1,68].

$$\begin{aligned}
 H_2 [\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}] & \\
 &= 222,6(\% \text{etanol}) - 124,4(\text{cat conc}) \quad (\text{Eq. 8}) \\
 &\quad - 134,3(\% \text{etanol})^2 - 96(\text{pH}) + 858,7
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 H_2 [\mu\text{mol h}^{-1}] & \\
 &= 154,3(\text{cat conc}) + 125,9(\% \text{etanol}) - 84,9(\% \text{etanol})^2 \quad (\text{Eq. 9}) \\
 &\quad - 55,4(\text{pH}) - 57,5(\text{cat conc})^2 + 537,5
 \end{aligned}$$

Considerando a produção de hidrogênio por massa de catalisador foi obtido o modelo apresentado na Equação 8. Neste modelo, a variável teor de etanol foi estabelecida como aquela que mais impacta a produção de hidrogênio e o ajuste aos dados experimentais obtido foi considerado adequado, com R² igual a 0,939. O modelo apresenta ainda coerência com os resultados experimentais quanto à condição em que a maior produção de hidrogênio pode ser obtida, indicando concentração de catalisador de 0,5 g.L⁻¹, teor de etanol de 16 % e pH inicial igual a 4 como valores ótimos (dentre as combinações avaliadas experimentalmente).

Contudo, nesta análise a variável concentração de catalisador não pode ser considerada totalmente independente, pois é incluída no cálculo da velocidade de produção de hidrogênio.

Assim, foi obtido o modelo apresentado na Equação 9 para a velocidade de produção de hidrogênio durante uma batelada. Neste modelo a concentração de catalisador aparece como a principal variável relacionada à produção de hidrogênio, seguida do teor de etanol, como pode ser observado no Diagrama de Pareto na Figura 72. Na Figura 72 pode ser verificada ainda a qualidade do ajuste do modelo aos dados experimentais, confirmada pelo valor de $R^2 = 0,947$ obtido na estimação dos parâmetros.

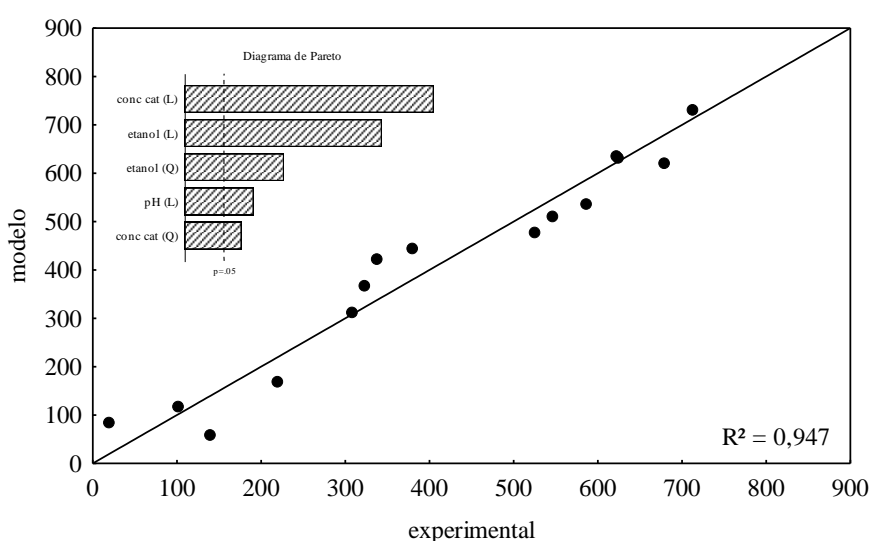


Figura 72 – Ajuste do modelo de produção de hidrogênio (Eq. 9) aos dados experimentais e Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis.

A comparação dos dois modelos possibilita a confirmação da significativa influência da concentração de catalisador na produção de hidrogênio a partir da fotólise catalítica da água. Da mesma forma os efeitos linear e quadrático do teor de etanol e linear negativo do pH são confirmados nos dois ajustes.

Para melhor visualização dos efeitos das variáveis operacionais na produção fotocatalítica de hidrogênio curvas de nível foram obtidas a partir do modelo de velocidade total (Eq. 9). Na Figura 73 podem ser verificados os efeitos da concentração de catalisador (A) e do teor de etanol (B), sendo o pH mantido igual a 4 em todas as curvas apresentadas. Na Figura 73 (C), por sua vez, observa-se o efeito do pH na velocidade de produção de hidrogênio. Em todos os gráficos E_x e C_x representam, nessa ordem, o teor de etanol e a concentração de catalisador.

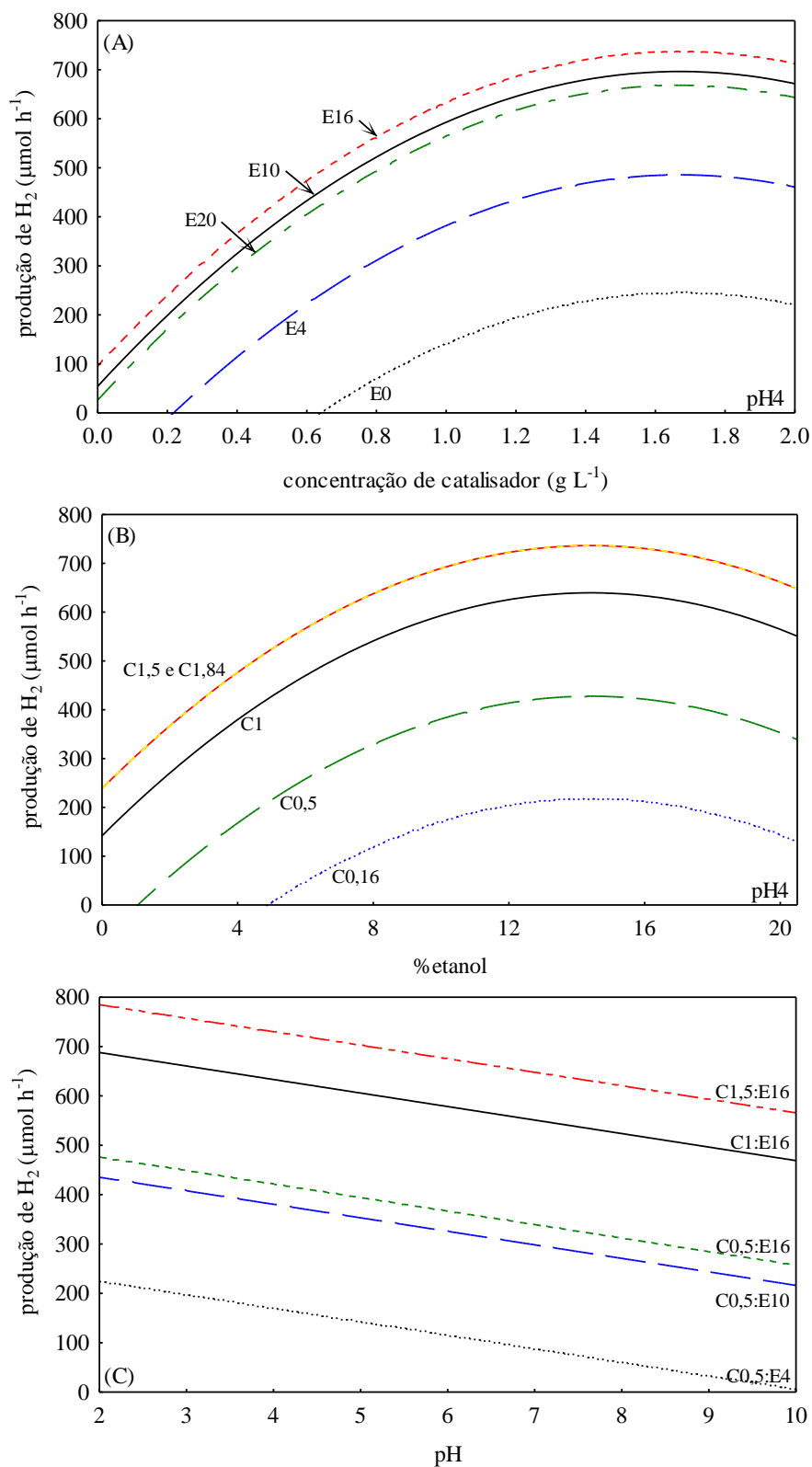


Figura 73 – Efeito da concentração de catalisador (A), do teor de etanol (B) e do pH inicial do meio (C) na produção de hidrogênio de acordo com modelo empírico obtido.

Na Figura 73 (A) observa-se inicialmente a influência do termo quadrático da concentração de catalisador no perfil parabólico das curvas. Verifica-se que a produção de hidrogênio aumenta com o aumento da concentração de catalisador até certo ponto, a partir do qual não há melhora do resultado com a adição de catalisador. Acredita-se que este efeito esteja diretamente relacionado com o aumento da turbidez do meio, que dificulta a penetração de fótons e sua absorção pelo catalisador. O mesmo perfil de efeito foi observado por BANIASADI e colaboradores (2013) em sistemas com sulfeto de zinco em suspensão e por SPELTINI e colaboradores (2014) utilizando Pt/TiO₂ como catalisador. As curvas indicam ainda que a máxima produção de hidrogênio pode ser obtida utilizando concentração de Pd-TiO₂/ZSM-5 de aproximadamente 1,5 g.L⁻¹, corroborando os resultados obtidos experimentalmente.

Indícios do efeito do teor de etanol também podem ser observados na Figura 73 (A), pois o aumento do percentual do álcool de 4 % para 10 % desloca a curva de produção de hidrogênio no gráfico significativamente mais que o aumento de 10 % para 16 %. Na Figura 73 (B) esse efeito fica evidente no perfil parabólico das curvas, gerado pelo termo quadrático do teor de etanol na Eq. 9. Acredita-se que utilizando concentrações elevadas do reagente de sacrifício ocorre adsorção competitiva do álcool no catalisador, reduzindo a velocidade das reações de superfície de oxidação da água e redução do íon H⁺. A sobreposição das curvas C1,5 e C1,84 evidencia ainda que não há vantagens no aumento da concentração de catalisador além de 1,5 g.L⁻¹. Dessa forma, a maior produção de hidrogênio pode ser obtida, de acordo com estas curvas, com teor de etanol entre 13 % e 16 %.

O pH inicial do meio, por outro lado, apresenta efeito negativo na produção de hidrogênio, como pode ser visualizado na Figura 73 (C). Este efeito é esperado, já que o pH está diretamente relacionado com a concentração de íons H⁺ na fase aquosa do sistema (HAMEED *et al.*, 2005). O aumento do pH inicial representa a redução dos íons de hidrogênio dissolvidos, necessários para a reação com o elétron excitado do fotocatalisador e consequente formação do gás. Efeito análogo do pH foi relatado por ZHANG e colaboradores (2013), que chegaram a observar produção de hidrogênio praticamente nula em pH alcalino.

A observação dos resultados experimentais de produção fotocatalítica de hidrogênio e do modelo empírico, assim como as curvas geradas a partir dele, possibilita verificar como as variáveis operacionais influenciam o processo. A partir da compreensão do efeito destas variáveis é possível selecionar as condições mais adequadas para cada sistema. Assim, considerando apenas os limites operacionais das variáveis estabelecidos neste trabalho, a

maior velocidade de produção de hidrogênio pode ser obtida utilizando concentração de catalisador de $1,5 \text{ g.L}^{-1}$, teor de etanol de 16 % e pH inferior a 4.

4.3.2 Temperatura de reação

O efeito da temperatura de reação foi avaliado na condição operacional que possibilitou a maior produção de hidrogênio por grama de catalisador: concentração de catalisador de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$, teor de etanol de 16 % e pH igual a 4. Essa concentração de catalisador foi selecionada para evitar possíveis perdas de produto pela linha de alívio de pressão com o aumento da temperatura de reação. A produção de hidrogênio obtida pode ser observada na Figura 74.

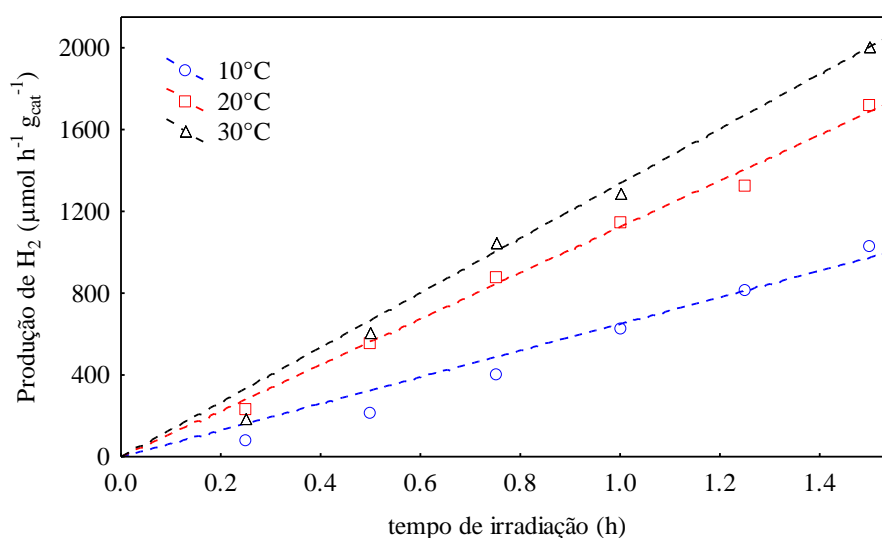


Figura 74 – Efeito da temperatura de reação na produção fotocatalítica de hidrogênio.

A velocidade de produção de hidrogênio a 10°C foi de $650 \mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$, a 20°C $1125 \mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ e a 30°C foi de $1337 \mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$. Os resultados indicaram que o aumento da temperatura promove o aumento da velocidade de reação, como esperado. Contudo, o aumento de temperatura entre 10°C e 20°C proporcionou aumento de 73 % na velocidade de produção de hidrogênio e entre 20°C e 30°C aumento de apenas 19 %. Acredita-se que o aumento da temperatura acima de 20°C favoreceu tanto a reação de superfície de produção de hidrogênio quanto a reação de recombinação do par elétron/lacuna. Por esta razão, considera-se que a temperatura ideal de operação no sistema avaliado é de 20°C .

4.4 Considerações dos resultados

Neste trabalho uma série de variáveis foi avaliada visando a obtenção de um catalisador ativo para a produção de hidrogênio nas condições operacionais ideais de fotólise catalítica da água. Na Tabela 23 estão relacionadas as variáveis analisadas, assim como as condições em que foram observadas e os melhores resultados obtidos.

Tabela 23 – Variáveis analisadas e melhores resultados obtidos.

Variável	Condições avaliadas	Melhor resultado
Suporte zeolítico	Zeólitas A, X, Y e ZSM-5	ZSM-5
Razão Si/Al	15, 30 e 45	30
Método de impregnação de TiO ₂	Isopropóxido e butóxido de titânio; Refluxo e sol-gel.	Isopropóxido em refluxo
Cocatalisador metálico	Co, Fe, Ni, Zn, La, Ru, Ce, Cu, Pd	Paládio
Sensibilizador	3%, 6%, 9% e 12% de HPA	Sem HPA
Temperatura de calcinação	400, 500 e 600°C	600°C
Teor de TiO ₂	de 10% a 45%	28%
Teor de Pd	de 0,1% a 1,5%	1,5%
Concentração de catalisador	de 0,16 g L ⁻¹ a 1,84 g L ⁻¹	1,5 g L ⁻¹
Teor de etanol	de 0 a 20%	16%
pH inicial	de 2,6 a 9,4	4
Temperatura de reação	10, 20 e 30°C	20°C

O trabalho consistiu em estudo sequencial de alguns fatores envolvidos no processo de fotólise catalítica da água para a produção de hidrogênio. Foi estabelecida uma constituição básica para o catalisador e então realizada a definição do suporte zeolítico e do método de incorporação da fase ativa. O cocatalisador metálico foi selecionado a seguir. A partir dos resultados obtidos os efeitos das condições de síntese do catalisador foram avaliados, determinando-se a temperatura de calcinação e os teores de dióxido de titânio e de paládio do catalisador. As variáveis operacionais foram analisadas após a seleção do catalisador (1,5%Pd)-(28%)TiO₂/ZSM-5, permitindo a definição das condições de reação que forneceriam a maior produção de hidrogênio no sistema fotocatalítico empregado.

5. CONCLUSÃO

O processo de fotólise catalítica da água para a produção de hidrogênio foi analisado sob diversos aspectos neste trabalho. Visando contribuir para o desenvolvimento do processo, foram avaliados efeitos de variáveis globais para a escolha do catalisador, variáveis de síntese do material selecionado e variáveis operacionais da produção fotocatalítica de hidrogênio.

Na primeira etapa foi definida a formulação e o método de síntese do catalisador. Inicialmente quatro zeólitas microporosas foram avaliadas como suporte ao dióxido de titânio: ZSM-5, Y, X e A. Observou-se que o catalisador suportado em zeólita ZSM-5 possuía a maior atividade, tanto na degradação fotocatalítica de corante azul reativo quanto na produção de hidrogênio a partir da fotólise da água. Definido o suporte, foi avaliado o método de incorporação do dióxido de titânio e estabeleceu-se que a impregnação a partir do isopropóxido de titânio por método em refluxo proporcionava a síntese do catalisador $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ mais fotoativo. A definição do cocatalisador metálico foi realizada em duas etapas. Foram preparados e caracterizados catalisadores metal- $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ com nove diferentes metais e a atividade das amostras foi avaliada no processo de fotodegradação de corante sintético. Os metais ferro, lantânio e paládio promoveram as maiores degradações e foram considerados os cocatalisadores mais promissores. Estes catalisadores foram empregados na produção de hidrogênio a partir da decomposição fotocatalítica da água e constatou-se que o paládio possui atividade muito superior aos demais metais nesta reação. Foi verificado aumento de mais de 33 vezes na produção de hidrogênio obtida utilizando Pd, em relação ao catalisador $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$. A elevada atividade do material se deve à eletronegatividade do paládio, às propriedades físico-químicas do catalisador sintetizado e à afinidade do metal com o hidrogênio.

Na etapa 2 do trabalho foram analisados os efeitos das condições de síntese do catalisador nas propriedades físico-químicas e na produção de hidrogênio. A primeira variável avaliada foi a temperatura de calcinação do catalisador $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$. Foi verificado que o aumento da temperatura proporcionava o aumento da cristalinidade da fase anatase do dióxido, assim como a completa remoção do precursor do TiO_2 . Na avaliação dos efeitos da composição de síntese do catalisador Pd- $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ foram obtidos modelos empíricos capazes de representar a relação entre os teores de paládio e dióxido de titânio e algumas de suas propriedades físico-químicas e a produção de hidrogênio promovida. Os resultados indicaram que o catalisador (1,5%)Pd-(28%) $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ é muito promissor para a produção

de hidrogênio, sendo obtida velocidade de $1148 \mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ($689 \mu\text{mol.h}^{-1}$) sob fonte de radiação ultravioleta de baixa potência, 7 W.

As variáveis operacionais da fotólise catalítica da água, avaliadas simultaneamente utilizando técnicas de planejamento de experimentos, foram a concentração de catalisador, o teor de etanol e o pH inicial do meio de reação. Os resultados dos experimentos em diferentes condições de processo proporcionaram a obtenção de modelo empírico para a produção de hidrogênio em função das variáveis operacionais. Foi atingida a maior produção de hidrogênio com concentração de catalisador no meio de $1,5 \text{ g.L}^{-1}$, 16 % de etanol como reagente de sacrifício, em pH 4 e na temperatura de 20°C sob radiação ultravioleta com potência de apenas 7 W.

6. REFERÊNCIAS

- ABBASI, T.; ABBASI, S. A. “Renewable” hydrogen: Prospects and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 6, p. 3034–3040, 2011.
- ABE, R. Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 11, n. 4, p. 179–209, 2010.
- ADAMS, B. D.; CHEN, A. The role of palladium in a hydrogen economy. **Materials Today**, v. 14, n. 6, p. 282–289, 2011.
- OKAKOLEKAR, D.; CHAFFEE, A.; HOWE, R. F. The transformation of kaolin to low-silica X zeolite. **Zeolites**, v. 19, n. 5–6, p. 359–365, 1997.
- AL-MAYMAN, S. I.; AL-JOHANI, M. S.; MOHAMED, M. M.; *et al.* TiO₂-ZnO photocatalysts synthesized by sol-gel auto-ignition technique for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 8, p. 5016–5025, 2017.
- ANANDAN, S.; YOON, M. Heteropolyacid-encapsulated TiHY zeolite as an inorganic photosynthetic reaction center mimicking the plant systems. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 160, n. 3, p. 181–184, 2003.
- ASTRATH, N. G. C.; SATO, F.; PEDROCHI, F.; *et al.* Band gap energy determination by photoacoustic spectroscopy under continuous light excitation. **Applied Physics Letters**, v. 89, n. 23, p. 23–26, 2006.
- BANERJEE, T.; MUKHERJEE, A. Overall water splitting under visible light irradiation using nanoparticulate RuO₂ loaded Cu₂O powder as photocatalyst. **Energy Procedia**, v. 54, p. 221–227, 2014.
- BANIASADI, E.; DINCER, I.; NATERER, G. F. Measured effects of light intensity and catalyst concentration on photocatalytic hydrogen and oxygen production with zinc sulfide suspensions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 22, p. 9158–9168, 2013.
- BARAKAT, N. A. M.; TAHA, A.; MOTLAK, M.; *et al.* ZnO&Fe₂O₃-incorporated TiO₂ nanofibers as super effective photocatalyst for water splitting under visible light radiation. **Applied Catalysis A: General**, v. 481, p. 19–26, 2014.
- BARRIOS, C. E.; ALBITER, E.; GRACIA Y JIMENEZ, J. M.; *et al.* Photocatalytic hydrogen production over titania modified by gold – Metal (palladium, nickel and cobalt) catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 48, p. 23287–23300, 2016.
- BASHIR, S.; WAHAB, A. K.; IDRIS, H. Synergism and photocatalytic water splitting to hydrogen over M/TiO₂ catalysts: Effect of initial particle size of TiO₂. **Catalysis Today**, v. 240, p. 242–247, 2015.

BELL, S.; WILL, G.; BELL, J. Light intensity effects on photocatalytic water splitting with a titania catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 17, p. 6938–6947, 2013.

CALSAVARA, V.; BAESSO, M. L.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Transformation of ethanol into hydrocarbons on ZSM-5 zeolites modified with iron in different ways. **Fuel**, v. 87, n. 8–9, p. 1628–1636, 2008.

CARRASCO-JAIM, O. A.; CEBALLOS-SANCHEZ, O.; TORRES-MARTÍNEZ, L. M.; MOCTEZUMA, E.; GÓMEZ-SOLÍS, C. Synthesis and characterization of PbS/ZnO thin film for photocatalytic hydrogen production. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 347, p. 98–104, 2017.

CHAN, C.-C.; CHANG, C.-C.; HSU, C.-H.; *et al.* Efficient and stable photocatalytic hydrogen production from water splitting over $Zn_xCd_{1-x}S$ solid solutions under visible light irradiation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 4, p. 1630–1639, 2014.

CHATTI, R. V.; DUBEY, N.; JOSHI, M. V.; *et al.* Influence of zeolitic structure on photoreduction property and hydrogen evolution reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 5, p. 1911–1920, 2010.

CHEN, H.; ZHANG, F.; SUN, X.; ZHANG, W.; LI, G. Effect of reaction atmosphere on photodeposition of Pt nanoparticles and photocatalytic hydrogen evolution from $SrTiO_3$ suspension system. **International Journal of Hydrogen Energy**, p. 1–6, 2017. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319917337023>>. .

CHICA, A. Zeolites: Promised materials for the sustainable production of hydrogen. **ISRN Chemical Engineering**, v. 2013, n. 1, p. 19, 2013.

CHOI, J.; RYU, S. Y.; BALCERSKI, W.; LEE, T. K.; HOFFMANN, M. R. Photocatalytic production of hydrogen on Ni/NiO/ $KNbO_3$ /CdS nanocomposites using visible light. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, n. 20, p. 2371, 2008.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Editora Moderna, 1981.

CURCÓ, D.; GIMÉNEZ, J.; ADDARDAK, A.; CERVERA-MARCH, S.; ESPLUGAS, S. Effects of radiation absorption and catalyst concentration on the photocatalytic degradation of pollutants. **Catalysis Today**, v. 76, n. 2–4, p. 177–188, 2002.

D'ELIA, D.; BEAUGER, C.; HOCHEPIED, J. F.; *et al.* Impact of three different TiO_2 morphologies on hydrogen evolution by methanol assisted water splitting: Nanoparticles, nanotubes and aerogels. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 22, p. 14360–14373, 2011.

DASKALAKI, V. M.; PANAGIOTOPOULOU, P.; KONDARIDES, D. I. Production of peroxide species in Pt/ TiO_2 suspensions under conditions of photocatalytic water splitting and glycerol photoreforming. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, n. 2–3, p. 433–439, 2011.

DHANASEKARAN, P.; GUPTA, N. M. Factors affecting the production of H₂ by water splitting over a novel visible-light-driven photocatalyst GaFeO₃. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 6, p. 4897–4907, 2012.

DHOLAM, R.; PATEL, N.; MIOTELLO, A. Efficient H₂ production by water-splitting using indium-tin-oxide/V-doped TiO₂ multilayer thin film photocatalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 11, p. 6519–6528, 2011.

DINCER, I.; ACAR, C. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 34, p. 11094–11111, 2014.

DUBEY, N.; LABHSETWAR, N. K.; DEVOTTA, S.; RAYALU, S. S. Hydrogen evolution by water splitting using novel composite zeolite-based photocatalyst. **Catalysis Today**, v. 129, n. 3–4, p. 428–434, 2007.

DUBEY, N.; RAYALU, S. S.; LABHSETWAR, N. K.; DEVOTTA, S. Visible light active zeolite-based photocatalysts for hydrogen evolution from water. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 21, p. 5958–5966, 2008.

DUTTA, P. K.; VAIDYALINGAM, A. S. Zeolite-supported ruthenium oxide catalysts for photochemical reduction of water to hydrogen. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 62, n. 1–2, p. 107–112, 2003.

ELOUALI, S.; MILLS, A.; PARKIN, I. P.; *et al.* Photocatalytic evolution of hydrogen and oxygen from ceramic wafers of commercial titanias. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 216, n. 2–3, p. 110–114, 2010.

ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; PAULI, A. R.; PALÁCIO, S. M. Analysis of trace elements in groundwater using ICP-OES and TXRF techniques and its compliance with Brazilian Protection Standards. **Water Air Soil Pollut**, v. 226, n. 3, p. 1–12, 2015.

FAN, X.; FAN, J.; HU, X.; *et al.* Preparation and characterization of Ag deposited and Fe doped TiO₂ nanotube arrays for photocatalytic hydrogen production by water splitting. **Ceramics International**, v. 40, n. 10, p. 15907–15917, 2014.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.

FOX, M. A.; PETTIT, T. L. Photoactivity of zeolite-supported cadmium sulfide: Hydrogen evolution in the presence of sacrificial donors. **Langmuir**, v. 5, n. 4, p. 1056–1061, 1989.

FRANTZ, T. S.; RUIZ, W. A.; DA ROSA, C. A.; MORTOLA, V. B. Synthesis of ZSM-5 with high sodium content for CO₂ adsorption. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 222, p. 209–217, 2016.

FU, R.; WANG, Q.; GAO, S.; *et al.* Effect of different processes and Ti/Zn molar ratios on the structure, morphology, and enhanced photoelectrochemical and photocatalytic performance of Ti³⁺ self-doped titanium-zinc hybrid oxides. **Journal of Power Sources**, v. 285, p. 449–459, 2015.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, p. 37–38, 1972.

GANNORUWA, A.; NIROSHAN, K.; ILEPERUMA, O. A.; BANDARA, J. Infrared radiation active, novel nanocomposite photocatalyst for water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 28, p. 15411–15415, 2014.

GIANNETTO, G.; MONTES, A.; RODRÍGUEZ, G. **Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones**. Caracas: Editorial Innovación Tecnológica, 2000.

GUAN, G.; KIDA, T.; KUSAKABE, K.; *et al.* Photocatalytic H₂ evolution under visible light irradiation on CdS/ETS-4 composite. **Chemical Physics Letters**, v. 385, n. 3–4, p. 319–322, 2004.

GUAYAQUIL-SOSA, J. F.; SERRANO-ROSALES, B.; VALADÉS-PELAYO, P. J.; DE LASA, H. Photocatalytic hydrogen production using mesoporous TiO₂ doped with Pt. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 211, p. 337–348, 2017.

GUO, S. Y.; HAN, S. Constructing a novel hierarchical 3D flower-like nano/micro titanium phosphate with efficient hydrogen evolution from water splitting. **Journal of Power Sources**, v. 267, p. 9–13, 2014.

GUPTA, N. M. Factors affecting the efficiency of a water splitting photocatalyst: A perspective. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 71, n. November, p. 585–601, 2017.

HAKAMIZADEH, M.; AFSHAR, S.; TADJARODI, A.; *et al.* Improving hydrogen production via water splitting over Pt/TiO₂/activated carbon nanocomposite. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 14, p. 7262–7269, 2014.

HALDORAI, Y.; RENGARAJ, A.; LEE, J. B.; HUH, Y. S.; HAN, Y. K. Highly efficient hydrogen production via water splitting using Pt@MWNT/TiO₂ ternary hybrid composite as a catalyst under UV-visible light. **Synthetic Metals**, v. 199, p. 345–352, 2015.

HAMEED, A.; GONDAL, M. A.; YAMANI, Z. H. Effect of transition metal doping on photocatalytic activity of WO₃ for water splitting under laser illumination: Role of 3d-orbitals. **Catalysis Communications**, v. 5, n. 11, p. 715–719, 2004.

HAMEED, A.; GONDAL, M. A.; YAMANI, Z. H.; YAHYA, A. H. Significance of pH measurements in photocatalytic splitting of water using 355 nm UV laser. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 227, n. 1–2, p. 241–246, 2005.

HERRMANN, J. M. Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 216, n. 2–3, p. 85–93, 2010.

HINOJOSA-REYES, M.; HERNÁNDEZ-GORDILLO, A.; ZANELLA, R.; RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, V. Renewable hydrogen harvest process by hydrazine as scavenging electron donor using gold TiO₂ photocatalysts. **Catalysis Today**, v. 266, p. 2–8, 2016.

HINZE, J. The concept of electronegativity of atoms in molecules. **Theoretical and Computational Chemistry**, v. 6, n. C, p. 189–212, 1999.

HISATOMI, T.; MIYAZAKI, K.; TAKANABE, K.; *et al.* Isotopic and kinetic assessment of photocatalytic water splitting on Zn-added Ga₂O₃ photocatalyst loaded with Rh_{2-y}Cr_yO₃ cocatalyst. **Chemical Physics Letters**, v. 486, n. 4–6, p. 144–146, 2010.

HONG, E.; KIM, D.; KIM, J. H. Heterostructured metal sulfide (ZnS-CuS-CdS) photocatalyst for high electron utilization in hydrogen production from solar water splitting. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 5, p. 3869–3874, 2014.

HUANG, C.; YAO, W.; T-RAISSI, A.; MURADOV, N. Development of efficient photoreactors for solar hydrogen production. **Solar Energy**, v. 85, n. 1, p. 19–27, 2011.

HUAXU, L.; FUQIANG, W.; ZIMING, C.; *et al.* Analyzing the effects of reaction temperature on photo-thermo chemical synergetic catalytic water splitting under full-spectrum solar irradiation: An experimental and thermodynamic investigation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 17, p. 12133–12142, 2017.

HWANG, Y. J.; KIM, S. J.; PARK, S.; *et al.* Photoactivity of CdS particles grown in Pt-loaded zeolite Y. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 21, n. 2, p. 187–192, 2000.

ISMAIL, A. A.; BAHNEMANN, D. W. Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 128, p. 85–101, 2014.

JACOBS, P. A.; UYTTERHOEVEN, J. B.; BEYER, H. K. Cleavage of water over zeolites. **Journal of the Chemical Society Chemical Communications**, n. 4, p. 128, 1977.

JANSSON, I.; KOBAYASHI, K.; HORI, H.; *et al.* Decahedral anatase titania particles immobilized on zeolitic materials for photocatalytic degradation of VOC. **Catalysis Today**, v. 287, p. 22–29, 2017.

JEONG, S.; CHUNG, K.-H.; LEE, H.; *et al.* Effect of liquid phase plasma on photocatalysis of water for hydrogen evolution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 27, p. 17386–17393, 2017.

JIANG, C.; LEE, K. Y.; PARLETT, C. M. A.; *et al.* Size-controlled TiO₂ nanoparticles on porous hosts for enhanced photocatalytic hydrogen production. **Applied Catalysis A: General**, v. 521, p. 133–139, 2016.

JIANG, L.; WANG, Q.; LI, C.; YUAN, J.; SHANGGUAN, W. ZrW₂O₈ photocatalyst and its visible-light sensitization via sulfur anion doping for water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 13, p. 7043–7050, 2010.

JING, D.; GUO, L.; ZHAO, L.; *et al.* Efficient solar hydrogen production by photocatalytic water splitting: From fundamental study to pilot demonstration. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 13, p. 7087–7097, 2010.

KAMEGAWA, T.; KIDO, R.; YAMAHANA, D.; YAMASHITA, H. Design of TiO₂-zeolite composites with enhanced photocatalytic performances under irradiation of UV and visible light. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 165, p. 142–147, 2013.

KHAN, F.; YUE, P.; RIZZUTI, L.; AUGUGLIARO, V.; BRUCATO, A. Photoassisted water cleavage and nitrogen fixation over titanium-exchanged zeolites. **Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 22, n. 2, p. 238–241, 1983.

KIM, H. S.; KIM, D.; KWAK, B. S.; *et al.* Synthesis of magnetically separable core at shell structured NiFe₂O₄ at TiO₂ nanomaterial and its use for photocatalytic hydrogen production by methanol/water splitting. **Chemical Engineering Journal**, v. 243, p. 272–279, 2014.

KIM, Y. K.; RAJESH, K. P.; YU, J. S. Zeolite materials prepared using silicate waste from template synthesis of ordered mesoporous carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 260, p. 350–357, 2013.

KONG, C.; HAN, Y.; HOU, L.; LI, Y. Gathered sensitizer on the surface of catalyst by sodium polyacrylate for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 345, p. 92–97, 2017.

KORZHAK, A. V.; ERMOKHINA, N. I.; STROYUK, A. L.; *et al.* Photocatalytic hydrogen evolution over mesoporous TiO₂/metal nanocomposites. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 198, n. 2–3, p. 126–134, 2008.

KRÓL, M.; MOZGAWA, W.; JASTRZBSKI, W.; BARCZYK, K. Application of IR spectra in the studies of zeolites from D4R and D6R structural groups. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 156, p. 181–188, 2012.

KUDO, A.; MISEKI, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. **Chem. Soc. Rev.**, v. 38, n. 1, p. 253–278, 2009.

OKKUO, Y.; KLABUNDE, K. J. Hydrogen from ethanol solution under UV-visible light. Photocatalysts produced by nitriding titanium nitride and indium oxide intimate mixtures to form Ti-In nitride composites. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 104, n. 3–4, p. 245–251, 2011.

LANG, J.; LIU, M.; SU, Y.; YAN, L.; WANG, X. Fabrication of the heterostructured CsTaWO₆/Au/g-C₃N₄ hybrid photocatalyst with enhanced performance of photocatalytic hydrogen production from water. **Applied Surface Science**, v. 358, p. 252–260, 2015.

LECHERT, H.; KACIREK, H. Investigations on the crystallization of X-type zeolites. **Zeolites**, v. 11, n. 7, p. 720–728, 1991.

LI, C.; YUAN, J.; HAN, B.; JIANG, L.; SHANGGUAN, W. TiO₂ nanotubes incorporated with CdS for photocatalytic hydrogen production from splitting water under visible light irradiation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 13, p. 7073–7079, 2010.

LI, Y. H.; ZHENG, L. R.; YANG, H. G. A novel strategy for tailoring copper oxide cluster with Pt-like activity for photocatalytic hydrogen evolution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 45, p. 15454–15459, 2015.

LI, Y.; LI, S.; LI, Y.; GUO, Y.; WANG, J. Visible-light driven photocatalyst (Er³⁺:YAlO₃/Pt-NaTaO₃) for hydrogen production from water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 31, p. 17608–17616, 2014.

LIANG, S.; XIA, Y.; ZHU, S.; *et al.* Au and Pt co-loaded g-C₃N₄ nanosheets for enhanced photocatalytic hydrogen production under visible light irradiation. **Applied Surface Science**, v. 358, p. 304–312, 2015.

LIN, H.-Y.; CHANG, Y.-S. Photocatalytic water splitting for hydrogen production on Au/KTiNbO₅. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 16, p. 8463–8471, 2010.

LIN, H. Y.; YANG, H. C.; WANG, W. L. Synthesis of mesoporous Nb₂O₅ photocatalysts with Pt, Au, Cu and NiO cocatalyst for water splitting. **Catalysis Today**, v. 174, n. 1, p. 106–113, 2011.

LIN, Y.; JIANG, Z.; ZHU, C.; *et al.* The optical absorption and hydrogen production by water splitting of (Si,Fe)-codoped anatase TiO₂ photocatalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 13, p. 5209–5214, 2013.

LIU, S. H.; SYU, H. R. One-step fabrication of N-doped mesoporous TiO₂ nanoparticles by self-assembly for photocatalytic water splitting under visible light. **Applied Energy**, v. 100, p. 148–154, 2012.

LIU, S. H.; WANG, H. P. Photocatalytic generation of hydrogen on Zr-MCM-41. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 27, n. 9, p. 859–862, 2002.

LIU, Z.; SHEN, S.; GUO, L. Study on photocatalytic performance for hydrogen evolution over CdS/M-MCM-41 (M = Zr, Ti) composite photocatalysts under visible light illumination. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 1, p. 816–821, 2012.

LÓPEZ, X. A.; FUENTES, A. F.; ZARAGOZA, M. M.; *et al.* Synthesis, characterization and photocatalytic evaluation of MWO₄ (M = Ni, Co, Cu and Mn) tungstates. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 48, p. 23312–23317, 2016.

LUÉVANO-HIPÓLITO, E.; TORRES-MARTÍNEZ, L. M.; SÁNCHEZ-MARTÍNEZ, D.; ALFARO CRUZ, M. R. Cu₂O precipitation-assisted with ultrasound and microwave radiation

for photocatalytic hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 18, p. 12997–13010, 2017.

LUNAWAT, P. S.; KUMAR, R.; GUPTA, N. M. Structure sensitivity of nano-structured CdS/SBA-15 containing Au and Pt Co-catalysts for the photocatalytic splitting of water. **Catalysis Letters**, v. 121, n. 3–4, p. 226–233, 2008.

MACÍAS-SÁNCHEZ, S. A.; NAVA, R.; HERNÁNDEZ-MORALES, V.; *et al.* Cd_{1-x}Zn_xS supported on SBA-16 as photocatalysts for water splitting under visible light: Influence of Zn concentration. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 27, p. 11799–11810, 2013.

MAEDA, K. Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 12, n. 4, p. 237–268, 2011.

MAEDA, K.; DOMEN, K. Photocatalytic water splitting: Recent progress and future challenges. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, n. 18, p. 2655–2661, 2010.

MATSUOKA, M.; KITANO, M.; TAKEUCHI, M.; *et al.* Photocatalysis for new energy production. Recent advances in photocatalytic water splitting reactions for hydrogen production. **Catalysis Today**, v. 122, n. 1–2, p. 51–61, 2007.

MILLS, A.; HILL, C.; ROBERTSON, P. K. J. Overview of the current ISO tests for photocatalytic materials. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 237, p. 7–23, 2012.

MOHAMED, R. M.; ALY, H. M.; EL-SHAHAT, M. F.; IBRAHIM, I. A. Effect of the silica sources on the crystallinity of nanosized ZSM-5 zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 79, n. 1–3, p. 7–12, 2005.

MORENO-RECIO, M.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; MAIRELES-TORRES, P. Brönsted and Lewis acid ZSM-5 zeolites for the catalytic dehydration of glucose into 5-hydroxymethylfurfural. **Chemical Engineering Journal**, v. 303, p. 22–30, 2016.

NAJAFABADI, A. T.; TAGHIPOUR, F. Cobalt precursor role in the photocatalytic activity of the zeolite-supported TiO₂-based photocatalysts under visible light: A promising tool toward zeolite-based core-shell photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 248, p. 1–7, 2012.

NAJAFABADI, A. T.; TAGHIPOUR, F. Physicochemical impact of zeolites as the support for photocatalytic hydrogen production using solar-activated TiO₂-based nanoparticles. **Energy Conversion and Management**, v. 82, p. 106–113, 2014.

NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, p. 169–189, 2012.

NGOH, S. K.; NJOMO, D. An overview of hydrogen gas production from solar energy. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 9, p. 6782–6792, 2012.

NONG, G.; LI, M.; CHEN, Y.; ZHOU, Z.; WANG, S. Simulation of energy conversion in a plant of photocatalysts water splitting for hydrogen fuel. **Energy**, v. 81, p. 471–476, 2015.

NSIB, M. F.; NAFFATI, N.; RAYES, A.; MOUSSA, N.; HOUAS, A. Effect of some operational parameters on the hydrogen generation efficiency of Ni-ZnO/PANI composite under visible-light irradiation. **Materials Research Bulletin**, v. 70, p. 530–538, 2015.

OHTANI, B. Photocatalysis A to Z - What we know and what we do not know in a scientific sense. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 11, n. 4, p. 157–178, 2010.

ÖKTE, A. N.; YILMAZ, Ö. Characteristics of lanthanum loaded TiO₂-ZSM-5 photocatalysts: Decolorization and degradation processes of methyl orange. **Applied Catalysis A: General**, v. 354, n. 1–2, p. 132–142, 2009a.

ÖKTE, A. N.; YILMAZ, Ö. La and Ce loaded TiO₂-ZSM-5 catalysts: Comparative characterization and photocatalytic activity investigations. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 126, n. 3, p. 245–252, 2009b.

ONSURATOOM, S.; CHAVADEJ, S.; SREETHAWONG, T. Hydrogen production from water splitting under UV light irradiation over Ag-loaded mesoporous-assembled TiO₂-ZrO₂ mixed oxide nanocrystal photocatalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 9, p. 5246–5261, 2011.

PAI, Y. H.; FANG, S. Y. Preparation and characterization of porous Nb₂O₅ photocatalysts with CuO, NiO and Pt cocatalyst for hydrogen production by light-induced water splitting. **Journal of Power Sources**, v. 230, p. 321–326, 2013.

PENG, R.; BALTRUSAITIS, J.; WU, C. M.; KODALI, R. T. Pd-Ti-MCM-48 cubic mesoporous materials for solar simulated hydrogen evolution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 2, p. 905–918, 2015.

PENG, R.; WU, C. M.; BALTRUSAITIS, J.; *et al.* Solar hydrogen generation over CdS incorporated in Ti-MCM-48 mesoporous materials under visible light illumination. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 7, p. 4106–4119, 2016.

PUANGPETCH, T.; SOMMAKETTARIN, P.; CHAVADEJ, S.; SREETHAWONG, T. Hydrogen production from water splitting over Eosin Y-sensitized mesoporous-assembled perovskite titanate nanocrystal photocatalysts under visible light irradiation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 22, p. 12428–12442, 2010.

QIU, Y.; OUYANG, F.; ZHU, R. A facile nonaqueous route for preparing mixed-phase TiO₂ with high activity in photocatalytic hydrogen generation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 16, p. 11364–11371, 2017.

RAEVSKAYA, A. E.; PANASIUK, Y. V.; KORZHAK, G. V.; *et al.* Photocatalytic H₂ production from aqueous solutions of hydrazine and its derivatives in the presence of nitric-acid-activated graphitic carbon nitride. **Catalysis Today**, v. 284, p. 229–235, 2017.

RASOULI, M.; YAGHOBI, N.; CHITSAZAN, S.; SAYYAR, M. H. Effect of nanocrystalline zeolite Na-Y on meta-xylene separation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 152, p. 141–147, 2012.

RAVI, G.; PALLA, S.; VELDURTHI, N. K.; *et al.* Solar water-splitting with the defect pyrochlore type of oxides $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ and $\text{Sn}_{0.5}\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 28, p. 15352–15361, 2014.

RAYALU, S. S.; DUBEY, N.; LABHSETWAR, N. K.; KAGNE, S.; DEVOTTA, S. UV and visibly active photocatalysts for water splitting reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 14, p. 2776–2783, 2007.

RAYALU, S. S.; JOSE, D.; JOSHI, M. V.; *et al.* Photocatalytic water splitting on Au/TiO₂ nanocomposites synthesized through various routes: Enhancement in photocatalytic activity due to SPR effect. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 142–143, p. 684–693, 2013.

REDDY, J. K.; SURESH, G.; HYMAVATHI, C. H.; DURGA KUMARI, V.; SUBRAHMANYAM, M. Ce (III) species supported zeolites as novel photocatalysts for hydrogen production from water. **Catalysis Today**, v. 141, n. 1–2, p. 89–93, 2009.

RODRÍGUEZ-TORRES, J.; GÓMEZ-SOLÍS, C.; TORRES-MARTÍNEZ, L. M.; JUÁREZ-RAMÍREZ, I. Synthesis and characterization of Au-Pd/NaTaO₃ multilayer films for photocatalytic hydrogen production. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 332, p. 208–214, 2017.

RYU, S. Y.; BALCERSKI, W.; LEE, T. K.; HOFFMANN, M. R. Photocatalytic production of hydrogen from water with visible light using hybrid catalysts of CdS attached to microporous and mesoporous silicas. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 18195–18203, 2007.

SAKTHIVEL, S.; SHANKAR, M. V.; PALANICHAMY, M.; *et al.* Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: Characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst. **Water Research**, v. 38, n. 13, p. 3001–3008, 2004.

SASIKALA, R.; SHIROLE, A. R.; SUDARSAN, V.; *et al.* Enhanced photocatalytic activity of indium and nitrogen co-doped TiO₂-Pd nanocomposites for hydrogen generation. **Applied Catalysis A: General**, v. 377, n. 1–2, p. 47–54, 2010.

SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. 1a ed. Editora Synergia, 2011.

SCHWAAB, M.; PINTO, J. C. ??? 2011

SHAMS-GHAHFAROKHI, Z.; NEZAMZADEH-EJHIEH, A. As-synthesized ZSM-5 zeolite as a suitable support for increasing the photoactivity of semiconductors in a typical

photodegradation process. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 39, p. 265–275, 2015.

SHAPIRO, S. S.; WILK, M. B. An analysis of variance test for normality (complete samples). **Biometrika**, v. 52, n. 3–4, p. 591–611, 1965.

SHEN, S.; ZHAO, D.; CHEN, J.; GUO, L.; MAO, S. S. Enhanced photocatalytic hydrogen evolution over graphitic carbon nitride modified with Ti-activated mesoporous silica. **Applied Catalysis A: General**, v. 521, p. 111–117, 2016.

SHIRAZIAN, S.; PARTO, S. G.; ASHRAFIZADEH, S. N. Effect of water content of synthetic hydrogel on dehydration performance of nanoporous LTA zeolite membranes. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 11, n. 5, p. 793–803, 2014.

SINGH, L.; REKHA, P.; CHAND, S. Cu-impregnated zeolite Y as highly active and stable heterogeneous Fenton-like catalyst for degradation of Congo red dye. **Separation and Purification Technology**, v. 170, p. 321–336, 2016.

SPELTINI, A.; STURINI, M.; MARASCHI, F.; *et al.* Swine sewage as sacrificial biomass for photocatalytic hydrogen gas production: Explorative study. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 22, p. 11433–11440, 2014.

SU, F.; GUO, Y. Advancements in solid acid catalysts for biodiesel production. **Green Chem.**, v. 16, n. 6, p. 2934–2957, 2014.

SUN, T.; FAN, J.; LIU, E.; *et al.* Fe and Ni co-doped TiO₂ nanoparticles prepared by alcohol-thermal method: Application in hydrogen evolution by water splitting under visible light irradiation. **Powder Technology**, v. 228, p. 210–218, 2012.

TAKEUCHI, M.; HIDAKA, M.; ANPO, M. Efficient removal of toluene and benzene in gas phase by the TiO₂/Y-zeolite hybrid photocatalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 237–238, p. 133–139, 2012.

TORRES-MARTÍNEZ, L. M.; GÓMEZ, R.; VÁZQUEZ-CUCHILLO, O.; *et al.* Enhanced photocatalytic water splitting hydrogen production on RuO₂/La:NaTaO₃ prepared by sol-gel method. **Catalysis Communications**, v. 12, n. 4, p. 268–272, 2010.

VÁZQUEZ-CUCHILLO, O.; GÓMEZ, R.; CRUZ-LÓPEZ, A.; *et al.* Improving water splitting using RuO₂-Zr/Na₂Ti₆O₁₃ as a photocatalyst. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 266, p. 6–11, 2013.

VELÁZQUEZ, J. J.; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, R.; DÍAZ, L.; *et al.* Effect of reaction temperature and sacrificial agent on the photocatalytic H₂-production of Pt-TiO₂. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 721, p. 405–410, 2017.

WANG, B.; SUN, Q.; LIU, S.; LI, Y. Synergetic catalysis of CuO and graphene additives on TiO₂ for photocatalytic water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 18, p. 7232–7240, 2013a.

WANG, C.; HU, Q.; HUANG, J.; *et al.* Efficient hydrogen production by photocatalytic water splitting using N-doped TiO₂ film. **Applied Surface Science**, v. 283, p. 188–192, 2013b.

WANG, D.; WANG, W.; WANG, Q.; GUO, Z.; YUAN, W. Spatial separation of Pt and IrO₂ cocatalysts on SiC surface for enhanced photocatalysis. **Materials Letters**, v. 201, p. 114–117, 2017a.

WANG, G.; VAN DEN BERG, R.; DE MELLO DONEGA, C.; DE JONG, K. P.; DE JONGH, P. E. Silica-supported Cu₂O nanoparticles with tunable size for sustainable hydrogen generation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 192, p. 199–207, 2016.

WANG, H.; CHEN, W.; ZHANG, J.; HUANG, C.; MAO, L. Nickel nanoparticles modified CdS - A potential photocatalyst for hydrogen production through water splitting under visible light irradiation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 1, p. 340–345, 2015a.

WANG, J. J.; JING, Y. H.; OUYANG, T.; ZHANG, Q.; CHANG, C. T. Photocatalytic reduction of CO₂ to energy products using Cu-TiO₂/ZSM-5 and Co-TiO₂/ZSM-5 under low energy irradiation. **Catalysis Communications**, v. 59, p. 69–72, 2015b.

WANG, Q.; AN, N.; CHEN, W.; *et al.* Photocatalytic water splitting into hydrogen and research on synergistic of Bi/Sm with solid solution of Bi-Sm-V photocatalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 17, p. 12886–12892, 2012.

WANG, Q.; KANG, S. Z.; LI, X.; *et al.* A facile preparation of crystalline GeS₂ nanoplates and their photocatalytic activity. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 631, p. 21–25, 2015c.

WANG, X.; CHEN, J.; GUAN, X.; GUO, L. Enhanced efficiency and stability for visible light driven water splitting hydrogen production over Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/g-C₃N₄ composite photocatalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 24, p. 7546–7552, 2015d.

WANG, X.; LIU, G.; LU, G. Q.; CHENG, H. M. Stable photocatalytic hydrogen evolution from water over ZnO-CdS core-shell nanorods. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 15, p. 8199–8205, 2010.

WANG, Y.; CHEN, J.; LEI, X.; REN, Y. Preparation of microporous zeolites TiO₂/SSZ-13 composite photocatalyst and its photocatalytic reactivity. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 250, p. 9–17, 2017b.

WHITE, J. C.; DUTTA, P. K. Assembly of nanoparticles in zeolite Y for the photocatalytic generation of hydrogen from water. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 2938–2947, 2011.

WU, M.-C.; LEE, P.-H.; LEE, D.-L. Enhanced photocatalytic activity of palladium decorated TiO₂ nanofibers containing anatase-rutile mixed phase. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 13, p. 4558–4566, 2015.

XIAO-YONG, Q.; QIAN, W.; HUI-JUN, X.; JIAN-CHUN, Z.; QING-YANG, D. Effect of the aging temperature on the synthesis of small crystal LTA zeolites. **Materials Research Innovations**, v. 20, n. 3, p. 161–164, 2016.

XING, Z.; ZONG, X.; PAN, J.; WANG, L. On the engineering part of solar hydrogen production from water splitting: Photoreactor design. **Chemical Engineering Science**, v. 104, p. 125–146, 2013.

XU, J.; CAO, X. Characterization and mechanism of MoS₂/CdS composite photocatalyst used for hydrogen production from water splitting under visible light. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 642–648, 2015.

XU, S.; NG, J.; ZHANG, X.; BAI, H.; SUN, D. D. Fabrication and comparison of highly efficient Cu incorporated TiO₂ photocatalyst for hydrogen generation from water. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 11, p. 5254–5261, 2010.

XU, Y.; XU, R. Nickel-based cocatalysts for photocatalytic hydrogen production. **Applied Surface Science**, v. 351, p. 779–793, 2015.

YANG, H.; JIN, Z.; FAN, K.; LIU, D. D.; LU, G. The roles of Ni nanoparticles over CdS nanorods for improved photocatalytic stability and activity. **Superlattices and Microstructures**, p. 1–9, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.spmi.2017.07.025>>. .

YANG, H.; LIU, X.; ZHOU, Z.; GUO, L. Preparation of a novel Cd₂Ta₂O₇ photocatalyst and its photocatalytic activity in water splitting. **Catalysis Communications**, v. 31, p. 71–75, 2013.

YASIN, A. S.; OBAID, M.; EL-NEWEHY, M. H.; AL-DEYAB, S. S.; BARAKAT, N. A. M. Influence of Ti_xZr_(1-x)O₂ nanofibers composition on the photocatalytic activity toward organic pollutants degradation and water splitting. **Ceramics International**, v. 41, p. 1–10, 2015.

YOON, M.; CHANG, J. A.; KIM, Y.; *et al.* Heteropoly acid-incorporated TiO₂ colloids as novel photocatalytic systems resembling the photosynthetic reaction center. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 2539–2545, 2001.

YU, J.; LEI, S.-L.; CHEN, T.-C.; *et al.* A new CdS/Bi_{1-x}In_x TaO₄ heterostructured photocatalyst containing solid solutions for H₂ evolution from water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 25, p. 13105–13113, 2014.

ZANGENEH, H.; ZINATIZADEH, A. A. L.; HABIBI, M.; AKIA, M.; HASNAIN ISA, M. Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 26, p. 1–36, 2015.

ZHANG, G.; ZHANG, W.; MINAKATA, D.; *et al.* The pH effects on H₂ evolution kinetics for visible light water splitting over the Ru/(CuAg)_{0.15}In_{0.3}Zn_{1.4}S₂ photocatalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 27, p. 11727–11736, 2013.

ZHANG, Y.; LIGTHART, D. A. J. M.; QUEK, X. Y.; GAO, L.; HENSEN, E. J. M. Influence of Rh nanoparticle size and composition on the photocatalytic water splitting performance of Rh/graphitic carbon nitride. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 22, p. 11537–11546, 2014.

ZHAO, D.; BUDHI, S.; RODRIGUEZ, A.; KOODALI, R. T. Rapid and facile synthesis of Ti-MCM-48 mesoporous material and the photocatalytic performance for hydrogen evolution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 11, p. 5276–5283, 2010.

ZHOU, X.; CHEN, H.; SUN, Y.; *et al.* Highly efficient light-induced hydrogen evolution from a stable Pt/CdS NPs-co-loaded hierarchically porous zeolite beta. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 152–153, n. 1, p. 271–279, 2014.

Apêndice A

O cálculo da energia de *band gap* dos catalisadores foi realizado, conforme descrito na seção 3.1.5, a partir dos dados obtidos nas medidas de espectroscopia fotoacústica e do gráfico de *Tauc*. A seguir são apresentados os gráficos utilizados para mensurar a energia de *band gap* das amostras discutidas nesta tese de doutorado.

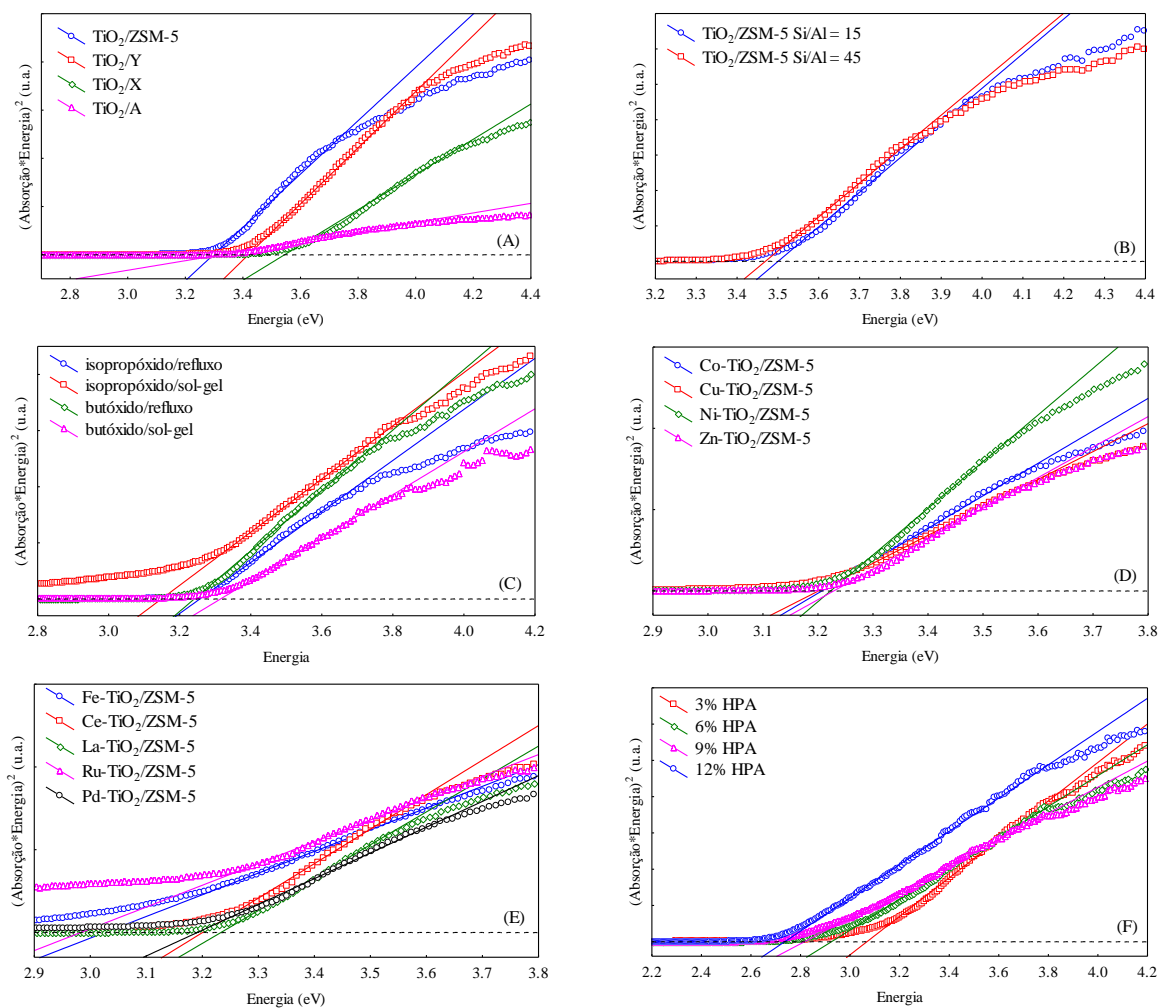


Figura A1 – Gráficos de *Tauc* para os catalisadores da Etapa 1. Efeitos do (A) suporte zeolítico, da (B) razão Si/Al do suporte, do (C) método de incorporação, do (D e E) cocatalisador metálico e do (F) sensibilizador HPA.

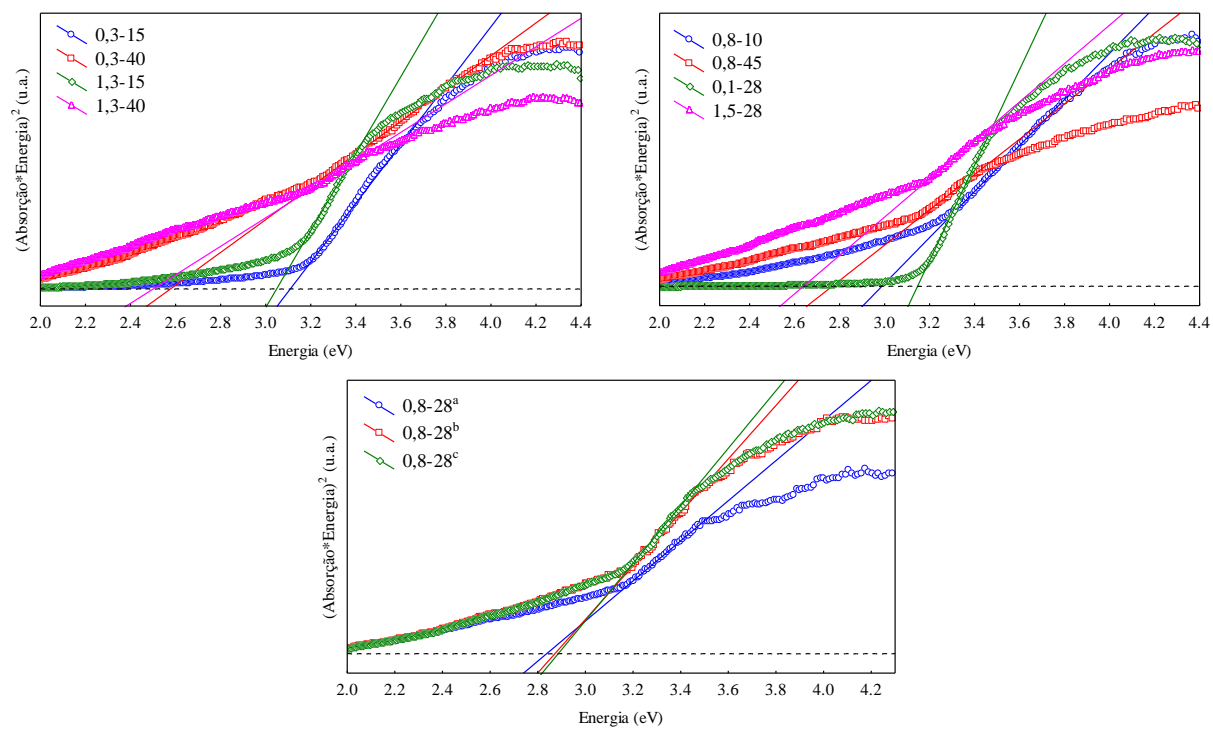


Figura A2 – Gráficos de T_{auc} para os catalisadores da Etapa 2.

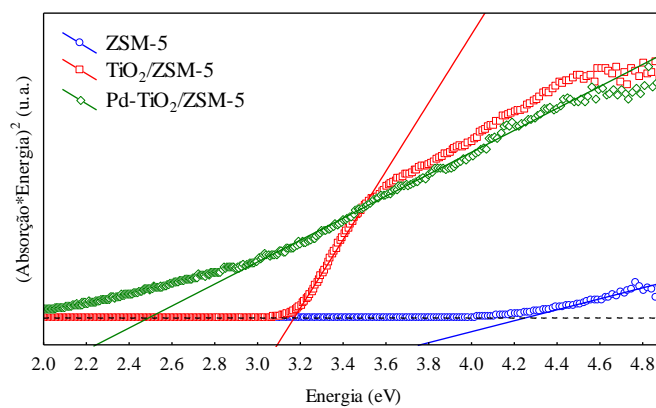


Figura A3 – Gráfico de T_{auc} para os catalisadores da Etapa 3.

Apêndice B

O teste de normalidade de *Shapiro-Wilk* (SHAPIRO e WILK, 1965) foi realizado para verificar se os resíduos dos ajustes possuem distribuição normal. Assume-se que se os resíduos dos ajustes seguem uma distribuição normal, os erros associados aos dados experimentais provavelmente seguem uma distribuição normal. Dessa forma torna-se válida a utilização das técnicas de planejamento de experimentos, já que estas técnicas se baseiam na hipótese de que as variáveis dependentes estão sujeitas a flutuações normais (SCHWAAB e PINTO, 2011).

Foram considerados os resíduos como as diferenças pontuais entre os valores experimentais e os valores preditos pelos modelos empíricos desenvolvidos. Pelo teste estatístico considerado, se o valor calculado de W (W_{calc}) for maior que o valor tabelado da significância $W_{(\alpha;N)}$ (com confiança, α , de 95% e N igual ao número total de dados) diz-se que a distribuição normal é possível para o conjunto de dados considerados.

→ Planejamento de experimentos: Composição de síntese dos catalisadores

Neste planejamento de experimentos (Etapa 2 do trabalho) foram considerados os teores nominais de paládio e de dióxido de titânio como variáveis independentes (Tabela 6). As variáveis independentes avaliadas foram: diâmetro do cristalito da fase anatase do TiO_2 , área específica, energia de *band gap* e velocidade de produção de hidrogênio. A distribuição dos resíduos dos ajustes realizados (seção 4.2.2) para cada uma destas variáveis é apresentada na Figura B1.

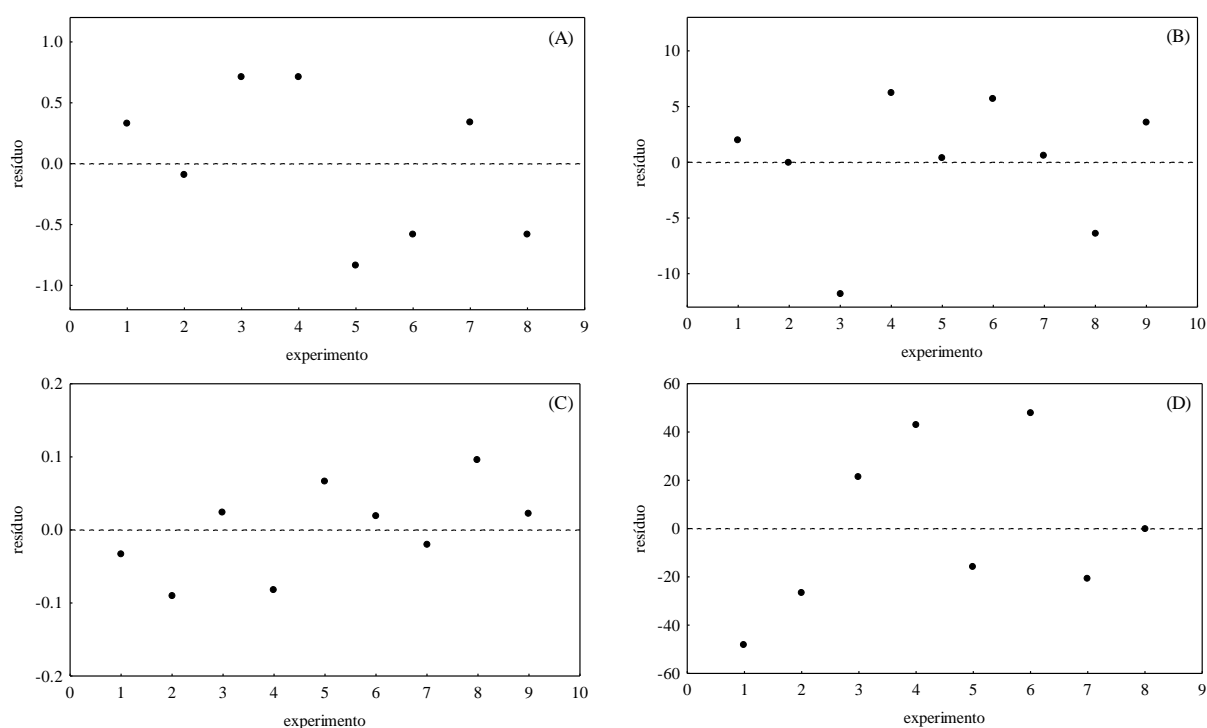


Figura B1 – Resíduos dos ajustes dos modelos empíricos para (A) Diâmetro do cristalito de anatase, (B) Área específica, (C) Energia de *band gap* e (D) Velocidade de produção de H₂.

Os valores de W_{calc} , obtidos pelo teste de *Shapiro-Wilk*, e os valores de significância correspondentes (com 95% de confiança) estão relacionados na Tabela B1. Para todas as variáveis independentes consideradas, o teste de normalidade indica que é possível supor que os dados experimentais estão sujeitos a flutuações normais e que as técnicas de planejamento de experimentos podem ser adequadamente utilizadas.

Tabela B1 – Resultados do teste de *Shapiro-Wilk* para conjuntos de dados da Etapa 2

Variável independente	Número de experimentos (N)	$W_{(0,05;N)}$	W_{calc}	Decisão
Diâmetro de cristalito	8	0,818	0,894	As flutuações podem seguir distribuição normal
Área específica	9	0,829	0,883	As flutuações podem seguir distribuição normal
Energia de <i>band gap</i>	9	0,829	0,954	As flutuações podem seguir distribuição normal
Velocidade de produção de H_2	8	0,818	0,941	As flutuações podem seguir distribuição normal

→ Planejamento de experimentos: Variáveis operacionais

Neste planejamento de experimentos (Etapa 3) foram consideradas como variáveis independentes a concentração de catalisador, o teor de etanol e o pH inicial do meio (Tabela 7). A velocidade de produção de hidrogênio foi avaliada como variável independente. Foram desenvolvidos dois modelos para a velocidade de produção de H_2 em função das variáveis de processo, total e por massa de catalisador. A distribuição dos resíduos dos ajustes realizados (seção 4.3.1) é apresentada na Figura B2.

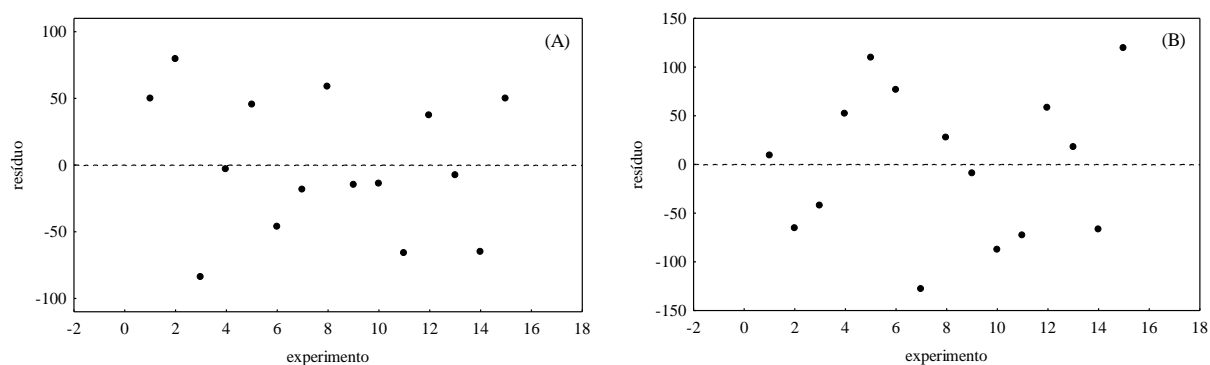


Figura B2 - Resíduos dos ajustes dos modelos para velocidade de produção de hidrogênio, (A) total e (B) por massa de catalisador.

Os valores de W_{calc} , obtidos pelo teste de *Shapiro-Wilk*, e os valores de significância correspondentes (com 95% de confiança) estão relacionados na Tabela B2. Em ambos os

ajustes o teste de normalidade indica que é possível supor que os dados experimentais estão sujeitos a flutuações normais e que as técnicas de planejamento de experimentos podem ser adequadamente utilizadas.

Tabela B2 – Resultados do teste de *Shapiro-Wilk* para conjuntos de dados da Etapa 3

Modelo	Número de experimentos (N)	$W_{(0,05;N)}$	W_{calc}	Decisão
Velocidade total de produção de H_2	15	0,881	0,939	As flutuações podem seguir distribuição normal
Velocidade de produção de H_2 por massa de catalisador	15	0,881	0,963	As flutuações podem seguir distribuição normal